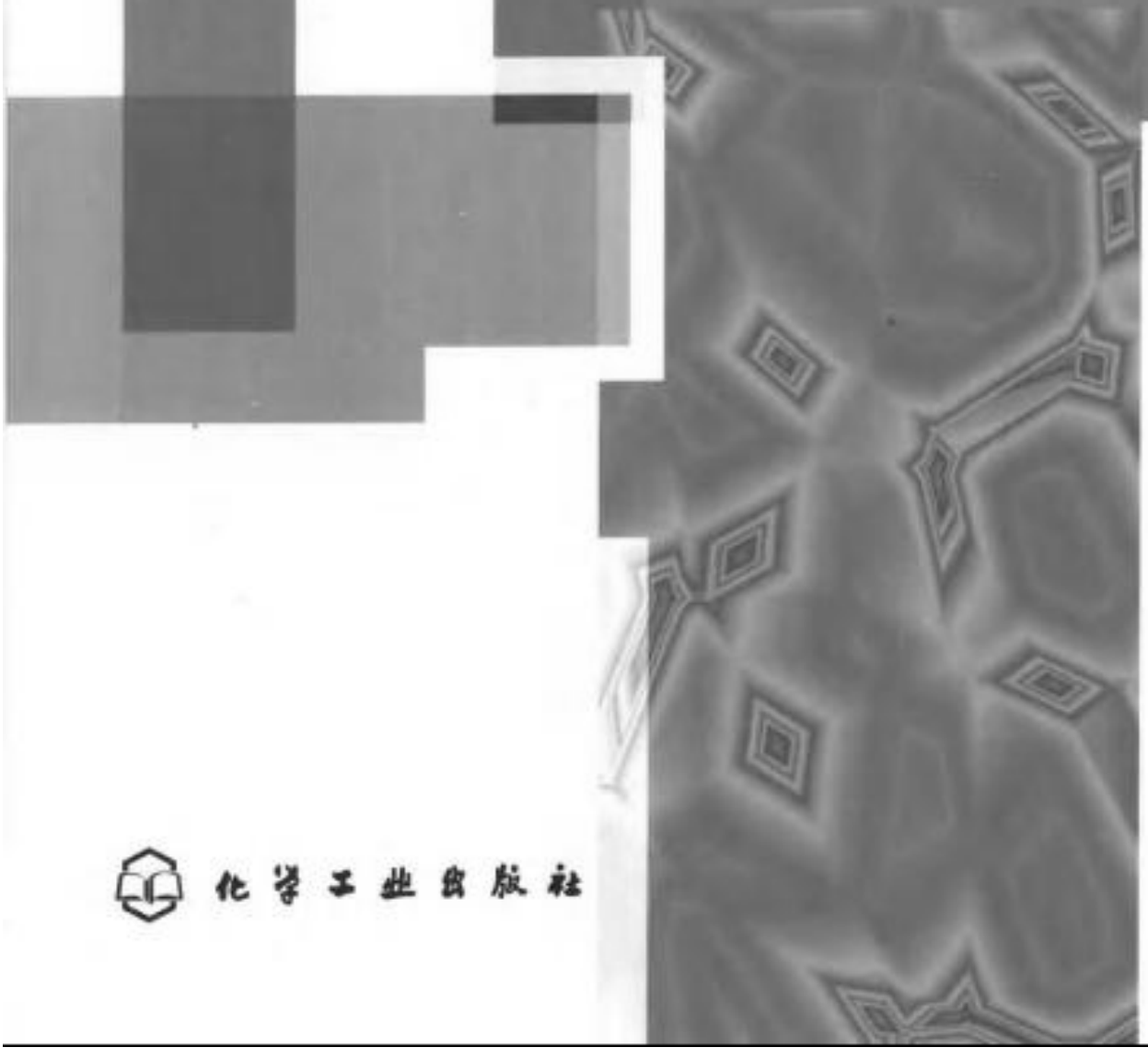
制浆造纸实用技术丛书

制浆造纸分析与检测

刘书钗 主编



化学工业出版社

制浆造纸实用技术丛书

新型高档特种纸技术
现代制浆造纸技术
制浆造纸工业清洁生产工艺和技术
制浆造纸化学助剂应用指南
制浆造纸分析与检测
制浆造纸设备管理与维护
现代纸板技术
制浆造纸过程测控系统及工程

ISBN 7-5025-4184-5

9 787502 541842 >

ISBN 7-5025-4184-5/TS·83 定价：38.00元

销售分类建议：轻工/造纸与纸制品
化工/分析化学/分析技术

制浆造纸实用技术丛书

制浆造纸分析与检测

刘书钗　主编

化 学 工 业 出 版 社
·北　京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

制浆造纸分析与检测/刘书钗主编. —北京：化学工业出版社，2003.12
（制浆造纸实用技术丛书）
ISBN 7-5025-4184-5

Ⅰ. 制… Ⅱ. 刘… Ⅲ. ①制浆-化学分析②造纸-化学分析 Ⅳ. TS71

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 117949 号

制浆造纸实用技术丛书
制浆造纸分析与检测
刘书钗 主编
责任编辑：路金辉
文字编辑：徐雪华
责任校对：郑 捷
封面设计：潘 峰

*

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销
聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 18 字数 438 千字
2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4184-5/TS·83
定 价：38.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

《制浆造纸实用技术丛书》编委会

主任：张美云（教授）

委员：张美云（教授）　王志杰（教授）　王孟效（教授）

刘书钗（教授）　李新平（教授）　张　宏（副教授）

杨　军（副教授）

内 容 简 介

本书较系统地介绍了植物纤维原料、化学纸浆、纸、浆板的化学成分的测定，植物纤维原料形态的显微镜观察，化工原料、水、煤、气的分析，生产过程中半成品的化验，成品纸或纸板的物理性能检测及环保工程的监控。

本书所介绍的实验操作方法简便可行，原理清楚明了，并附有思考题，便于工厂化检人员和高等院校的学生使用，并对制浆造纸的科研人员和技术人员等均有一定的参考价值。

丛书序言

随着文化和信息产业的飞速发展，当代的造纸工业在全世界产业中的位置已变得越来越重要。在一些发达国家，造纸工业已成为基础产业，并且是和林业不可分割、互相促进的产业。1995年，全球造纸工业总销售额2600亿美元，资产4000亿美元，行业排序位居电信制造业和汽车工业之后，超过了钢铁工业和航天工业。

造纸工业是一个与国民经济发展和社会文明建设息息相关的重要产业。在经济发达国家，纸及纸板消费量增长速度与其国内生产总值增长速度同步。造纸工业在现代经济中所发挥的作用已越来越多地引起世人瞩目，被国际上公认为“永不衰竭”的工业。现代制浆造纸工业的特点不同于一般日用消费品工业，它是技术密集、资金密集、资源消耗量大、产生污染物多的工业，它是规模效益显著、连续、高效生产的基础原料工业。在其产品总量中，80%以上作为生产资料用于新闻、出版、印刷、商品包装和其他工业领域，不足20%用于人们的直接消费。造纸产业关联度大，涉及林业、农业、机械制造、化工、电气自动化、热电、交通运输、环保等产业，对上下游产业的经济有很强的拉动作用。当今世界各国已将纸及纸板的生产和消费水平，作为衡量一个国家现代化水平和文明程度的重要标志之一，也是衡量一个国家基本国力的重要标志之一。

中国是一个造纸大国，但不是一个造纸强国。1997年中国纸和纸板产量为2744万吨，在世界排名榜上位居美国和日本之后，居第三位，但人均纸和纸板消费量只有26.5 kg，仅相当于世界平均水平的一半，与美国的334.6 kg相差甚远，仍为发展中国家水平。2002年中国纸和纸板总产量和总消费量均居世界第二位，分别达到3780万吨和4332万吨，但人均消费量还很落后，2002年仅33 kg，仍远低于世界人均55 kg/(人·a)的水平，与发达国家200～300 kg/(人·a)相比，差距甚大。中国造纸工业是目前轻工业中为数不多的供不应求行业，全国每年要花费近50亿美元进口造纸产品。据有关部门预测，2015年中国纸和纸板的总产量将达到6000～6500万吨，消费量将超过8500万吨，人均消费量将达到52～55 kg/(人·a)。所以中国制浆造纸工业的发展前景是广阔的，纸和纸板的市场潜力是巨大的。鉴于此，世界上有关制浆造纸工业的设备公司、化学品公司、电气自动化公司、投资公司也纷纷进入中国市场，欲在中国纸和纸板市场大展鸿图。

近几年来，国际制浆造纸技术发展很快。通过引进、消化和吸收国外先进的造纸技术，中国的造纸工业得到了突飞猛进的发展。但中国造纸工业存在着原材料短缺、资源和能源消耗量大、生产效率普遍不高、污染严重等问题，关键是技术（包括工业技术、装备和自动化技术）比较落后。2001年中国造纸工业污水排放量为3500 Mt/a，占全国工业污水排放量的近20%，而主要污染物COD的排放量为2880 kt/a，占到全国工业污水COD排放量的40%，可以看出，中国造纸工业污染相当严重。如不能加速采用高新技术，不断淘汰落后生产力，中国的造纸工业是没有出路的。但作为资金和技术密集型的现代造纸工业，采用高新技术所需投入的资金大多很高。对老企业进行应用高新技术改造的费用也是相当巨大的。因此在经济上不能不根据中国国情，对不同企业类型与客观条件加以区别对待，需要全面考虑企业的规模、资源、环境、市场、效益等具体条件，有针对性地对高新技术的选择及采用步

骤进行周密思考与安排，避免盲目性，以求得较好的实际效果。中国造纸工业必须有计划、有步骤地千方百计大力采用高新技术，以进行清洁生产，节约自然资源，提高生产效率，提高国际市场的竞争力，保持本行业顺利持续地发展。

几十年来，中国造纸工作者为提高制浆造纸科学技术水平进行了不懈的努力，取得了可喜的成果。本套制浆造纸实用技术丛书就是众多成果中的一个。

本套丛书共8本，分别是《新型高档特种纸技术》、《现代制浆造纸技术》、《制浆造纸工业清洁生产工艺和技术》、《制浆造纸化学助剂应用指南》、《制浆造纸分析与检测》、《制浆造纸设备管理与维护》、《现代纸板技术》、《制浆造纸过程测控系统及工程》。

本套丛书凝聚了陕西科技大学制浆造纸工程学科的教师和科研人员多年的心血，是集体智慧的结晶。陕西科技大学制浆造纸工程学科坚持理论与实践相结合的科研思想，注重科研成果的转化，在造纸新产品研制、造纸化学品开发、造纸过程控制及制浆造纸污染控制等领域取得了许多独具特色的成果，并大量应用于实际生产，产生了显著的经济效益和社会效益，为国民经济的发展做出了很大的贡献。已经形成了基础研究和应用研究并重，注重成果转化，一切为经济建设服务的特色。本套丛书即是以上特色的具体体现，其中的部分技术内容是陕西科技大学制浆造纸工程学科拥有知识产权的。希望这套丛书对广大制浆造纸企业的技术进步、产品结构调整有所帮助。也希望通过这套丛书把陕西科技大学和全国制浆造纸企业更加紧密地结合起来，互相促进，共同为中国造纸工业的发展做出贡献。

张美云

2003年8月于咸阳

前　言

随着造纸工业的飞速发展以及人们生活水平的不断提高，人们对纸和纸板的需求量愈来愈多，对其质量要求也愈来愈高。制浆造纸质量分析与检测，不仅是造纸企业技术管理工作的重要组成部分，它对于控制生产过程、保证产品质量起着重要作用，同时也是造纸部门赖以进行科研的必要手段。一种新的纤维原料的利用，首先需要对其化学成分进行分析，对纤维形态进行观察，才能制定合理的工艺方案。一种新产品的试制，首先要进行小型实验，从中找出合理的条件，才能为大型生产提供技术依据。

化工原料的分析与生产也有着极其密切的关系，如果使用不符合标准的化工原料，也很难生产出高质量的产品来。

产品质量是否符合规定的标准，也要借助于成品的检测加以鉴定。

所以“化检”是工业上的眼睛，它不仅是优质、高产、低消耗中不可缺少的一环，同时也是建立健全造纸企业管理制度的重要组成部分，它不仅是生产上之必需，也是科研工作之所求。

全书共分9章，第1、2、3、4、5章由刘书钗教授编写，第6章由吴养育高级实验师编写，第7、8章由殷学凤实验师编写，第9章由任涛实验师编写。

本书编写时以有关的国家标准和部颁标准为依据，再加上编者多年来从事“化检”工作的经验，所介绍的实验方法简便易行，文字通俗易懂，并附有思考题，便于工厂广大化验人员和大中专学生的使用，也可供有关科研人员、工厂技术人员及高等学校的专业教师参考。

本书在编写过程中，得到陕西科技大学造纸工程学院领导的大力支持和关心，并得到了李鸿魁高工、李明、李云华等同志的大力帮助，我们在此一并向他们表示深深的谢意。

由于作者知识水平有限，加上时间仓促，书中难免有不当之处，敬请各位读者和同行批评指正。

编　者

2003年8月

目　录

第 1 章　实验工作中一般注意事项 …… 1
1.1　对蒸馏水的要求 …… 1
1.2　使用试剂注意事项 …… 1
1.3　安全预防措施 …… 1
1.4　意外伤害急救法 …… 2
1.5　玻璃仪器的洗涤 …… 2
1.6　洗液的配制 …… 2
1.7　变色硅胶的制备 …… 2
1.8　几种常用分析仪器使用时注意事项 …… 3
1.9　重量分析一般操作 …… 6
1.10　容量分析一般操作 …… 8
第 2 章　植物纤维原料的化学成分分析及纤维形态的观察 …… 10
2.1　原料分析用试料的制备 …… 10
2.2　原料水分的测定 …… 11
2.3　原料灰分的测定 …… 12
2.4　抽出物的测定 …… 13
2.5　原料纤维素含量的测定 …… 17
2.6　原料综纤维素的测定 …… 21
2.7　原料多戊糖的测定 …… 22
2.8　原料中木素含量的测定 …… 26
2.9　造纸原料果胶含量的测定 …… 30
2.10　植物纤维原料的显微镜观察及测定 …… 31
第 3 章　化学纸浆浆板的分析 …… 40
3.1　纸浆试料的采取及其制备 …… 40
3.2　纸和纸板水分的测定 …… 41
3.3　纸和纸板灰分的测定 …… 41
3.4　纸浆灰分的测定 …… 42
3.5　纸浆苯醇抽出物的测定法 …… 42
3.6　纸浆乙醚抽出物的测定 …… 43
3.7　纸浆二氯甲烷抽提物的测定法 …… 44
3.8　纸浆多戊糖的测定 …… 44
3.9　纸浆酸不溶木素的测定 …… 46
3.10　造纸原料和纸浆中酸溶木素的测定方法 …… 47
3.11　纸浆氯耗量（脱木素程度）的测定 …… 48
3.12　纸浆 α-纤维素的测定 …… 49

3.13 纸浆铜价的测定 …… 53
3.14 化学浆平均聚合度测定 …… 54
第4章 化工原料分析 …… 60
4.1 烧碱 …… 60
4.2 纯碱 …… 62
4.3 硫化钠 …… 64
4.4 芒硝 …… 67
4.5 生石灰 …… 68
4.6 硫铁矿 …… 68
4.7 硫磺 …… 71
4.8 石灰石、白云石、苦土 …… 72
4.9 氨水 …… 75
4.10 亚硫酸铵 …… 76
4.11 无水亚硫酸钠 …… 79
4.12 硫代硫酸钠 …… 80
4.13 液氯 …… 81
4.14 次氯酸钠 …… 82
4.15 固体过氧化钠 …… 82
4.16 双氧水 …… 83
4.17 松香 …… 83
4.18 松香胶 …… 85
4.19 松香胶乳液 …… 87
4.20 硫酸铝 …… 89
4.21 硅酸钠 …… 91
4.22 滑石粉及高岭土 …… 92
4.23 荧光增白剂 …… 93
第5章 煤、气、水的分析 …… 95
5.1 煤的分析 …… 95
5.2 气体的分析 …… 106
5.3 水的分析 …… 107
第6章 制浆试验及其质量分析 …… 120
6.1 蒸煮实验及其质量分析 …… 120
6.2 纸浆漂白实验及其质量分析 …… 151
6.3 抄纸实验及其检测 …… 163
6.4 纸页的抄造实验 …… 175
第7章 纸和纸板的外观纸病与检查 …… 179
7.1 外观纸病检查的意义 …… 179
7.2 外观纸病检查的方法 …… 179
7.3 外观纸病检查的项目 …… 179
7.4 外观纸病与产品等级的关系 …… 182

第 8 章　纸和纸板性能的检测 …… 183
8.1　纸和纸板试样的采取 …… 183
8.2　纸浆、纸和纸板的温湿处理 …… 184
8.3　纸和纸板正反面的测定法 …… 186
8.4　纸和纸板纵横向的测定法 …… 186
8.5　纸和纸板定量的测定法 …… 187
8.6　纸和纸板厚度、紧度、松厚度的测定法 …… 188
8.7　纸和纸板抗张强度的测定法（恒速加荷法） …… 191
8.8　纸张撕裂度的测定（爱利门道夫法） …… 193
8.9　纸和纸板耐破度的测定法 …… 195
8.10　纸耐折度的测定法（肖伯尔式） …… 198
8.11　纸板耐折度的测定法（肖伯尔式测定仪） …… 200
8.12　纸和纸板耐折度的测定（MIT 耐折度仪法） …… 201
8.13　纸和纸板平滑度的测定法（别克法） …… 203
8.14　纸和纸板镜面光泽度测定法（20°角测定法） …… 205
8.15　纸和纸板镜面光泽度测定法（45°角测定法） …… 207
8.16　纸和纸板镜面光泽度测定法（75°角测定法） …… 208
8.17　纸柔软度的测定法 …… 210
8.18　纸和纸板油墨吸收性的测定法 …… 212
8.19　纸和纸板透气度测定法（肖伯尔式） …… 214
8.20　纸和纸板透气度的测定（葛尔莱法） …… 216
8.21　纸和纸板印刷表面强度的测定（摆或弹簧加速法） …… 218
8.22　纸浆、纸及纸板漫反射因数测定法（漫射/垂直法） …… 220
8.23　纸及纸板白度测定法（漫射/垂直法） …… 223
8.24　纸不透明度和透明度的测定法（纸背衬） …… 225
8.25　纸及纸板颜色测定法（漫射/垂直法） …… 226
8.26　纸和纸板尘埃度的测定法 …… 228
8.27　纸浆尘埃度的测定法 …… 230
8.28　纸和纸板吸水性的测定法（可勃法） …… 231
8.29　纸和纸板施胶度测定法（墨水划线法） …… 232
8.30　纸施胶度的测定（液体渗透法） …… 233
8.31　纸和纸板毛细吸液高度的测定法（克列姆法） …… 233
8.32　纸和纸板挺度的测定 …… 234
8.33　纸和纸板环压强度的测定 …… 236
8.34　纸板戳穿强度的测定法 …… 239
第 9 章　环保的监测 …… 242
9.1　废水的分析 …… 242
9.2　废气的分析 …… 258
9.3　废渣的分析 …… 262
参考资料 …… 264

附录…… 265
一、溶液及试剂的配制…… 265
二、标准溶液的配制…… 266
三、指示剂的配制…… 268
四、我国造纸木材原料化学成分分析表…… 269
五、常用酸碱在 20 ℃时的浓度和相对密度 …… 271
六、相对原子质量表（1974 年） …… 273

第 1 章　实验工作中一般注意事项

1.1　对蒸馏水的要求

天然水及粗质药剂中均含有一定量的不纯物。其种类及量的多少均无一定，不能用于分析，否则会对测定结果的准确度影响很大。因此，一般分析上的用水必须是蒸馏水。特别精密的分析，如配制标准比色液或标准缓冲液时，用普通蒸馏水，还嫌其纯度不够，必须重新蒸馏。即于每升水中先加入 1 g 的高锰酸钾和 4 g 的氢氧化钠，然后在硬质玻璃蒸馏器中，加热蒸馏。此时水中所含有的有机物，就会成为不挥发或不凝结的气体，而不致将重蒸馏水污染。用此法制成的重蒸馏水电导率约在 10^{-6} S/m 以下，不含有氯化物。一般分析用蒸馏水要求规格如表 1-1

表 1-1　一般分析用蒸馏水要求规格

杂质名称	最高容许量/(mg/L)	杂质名称	最高容许量/(mg/L)
Cl^-	无	固形物	4.0
NH_3	0.03	电导率	1.0×10^{-6} S/m
CO_3	2.0		

1.2　使用试剂注意事项

分析用试剂，按其纯度大致可分为保证试剂、分析纯及化学纯三种。其中以保证试剂最纯，每瓶瓶签上都附有杂质最高含量表，在进行特殊精密分析时，应采用此种试剂。但一般分析用分析纯或化学纯即可符合要求。粗质试剂在空白试验中亦不宜采用。

为了确保试剂纯度，在使用时必须注意下列事项。

① 分析方法中未指明药剂用量，使用时应尽可能取少量。已取出的试剂或溶液，如未用完，不能放回原容器中。

② 试剂在开封前，应先将瓶上的封蜡或灰尘除净，以免混入瓶中。使用完毕后，应严密封闭放回原处。

③ 对一些易自空气中吸收二氧化碳（如氢氧化钠、氢氧化铵等），或易于自行氧化（如碘化物、亚铁盐类等）及自行分解（如过硫酸铵等）的试剂，更应严密封闭，注意保存，防止变质。

④ 易见光分解的试剂如固体硝酸银及其溶液等，应贮于棕色试剂瓶中，防止见光。

1.3　安全预防措施

在化学试验室工作时，必须注意安全操作，否则有可能造成中毒、烧伤、燃烧或爆炸等意外事故。下面介绍一些经常要注意的安全操作事项。

① 一切具有毒性，或能发出恶臭的试验，均应在通风橱中进行。

② 在使用挥发性及易燃性试剂做试验时，应在离火较远的地方进行。利用有机溶剂作

抽提试验时，应在水浴上进行，不得使用直接火或开口电炉。

③ 在扑灭已燃着的苯、乙醚或乙醇时，应用沙盖住。

④ 倾出试剂或溶液时，切勿在容器上俯视，以免飞沫溅在脸部或衣服上。

⑤ 试管加热时，不要使管口向着自己或别人，也不要俯视正在加热的物体。

⑥ 不要直接俯在容器上嗅吸放出的气体，应在距离较远处，慢慢地摇动手掌，将气体引向鼻孔。

⑦ 稀释浓的强酸，特别是硫酸时，应将浓酸慢慢注入水中，并随加随搅拌，切勿将水加入酸中，以免溅出或爆炸。

⑧ 用吸滤法过滤时，应使用厚壁吸滤瓶，不得使用普通锥形瓶。

1.4 意外伤害急救法

遇有意外伤害时，可按下列方法进行急救。

① 受碱液腐伤时，应立即用大量水冲洗，再用醋酸溶液（20 g/L）冲洗，必要时加以包扎。

② 受酸液腐伤时，应立即用大量水冲洗，再用碳酸氢钠饱和溶液冲洗或用稀氢氧化铵润湿后，再用水洗。

③ 受烫伤或烙伤时，应用浓高锰酸钾溶液将伤口略加润湿，使皮肤变为棕色。或用苏打溶液洗涤，抹上烫伤药，必要时加以包扎。

④ 中毒时应用解毒剂处理。如毒质为氨时，可吸入水蒸气或1%醋酸及小冰块。如为溴蒸气、氯、氯化氢，可吸入少量乙醇与乙醚混合的蒸气。吸入少量氨也有效。

1.5 玻璃仪器的洗涤

玻璃仪器于使用完毕后，应立即洗净。洗涤时先用自来水洗，在仪器内装满水，用适当大小的刷子擦出不溶于水的物质，然后冲洗数次。将水倾出，再用湿的毛刷擦洗的方法是不正确的，因为这样洗，垢物仍会黏附在内壁上。

洗净的玻璃仪器，可以完全被水沾湿，在表面上留下一层均匀的水的薄膜。如洗完后，仍能看到一些小水珠附在它的内壁上，即表示仪器上沾有油脂或其他垢物。为此就必须用肥皂、去污粉或洗液来处理。

如附在器壁上的污物是不溶于水的无机物，特别是氧化剂，可用少量粗盐酸洗涤。

已用自来水洗净的玻璃仪器，应用蒸馏水冲洗3～4次，擦干外部后备用。

以上洗涤玻璃仪器的方法也适用于洗涤瓷制仪器。瓷坩埚当初次使用时，应先在洗液中浸泡数小时，再用水洗净，干燥灼烧后方能使用。

1.6 洗液的配制

通常采用粗质重铬酸钾10 g，溶于20 ml热水中，冷后，徐徐加入175 ml工业浓硫酸，贮于具有磨口玻塞的试剂瓶中备用。用时应先将玻璃仪器用水冲洗数次，沥干后，倾入少许洗液加以转动，使洗液均匀布于仪器的内壁，放置片刻后，多余的洗液仍倾回原瓶中，然后用自来水冲洗仪器数次。洗液中应严密注意防止搀入还原剂或有机溶剂。

1.7 变色硅胶的制备

变色硅胶是实验室中使用较普遍的干燥剂。制备方法是将无色硅胶摊平在盘中，在大气

中放置约 4 d，任其吸收水分，以减退其应力（否则部分干燥的硅胶因内应力，一浸入溶液中即会发生爆裂成碎粒状），使其质量增加到原质量的 125%左右时，浸入 20%硝酸钴或氯化钴的乙醇溶液中 15～30 min 后，取出置空气中风干，再置于 105 ℃烘箱中活化至恒重，即得变色硅胶。干燥时是蓝色，若吸水变成红色，可再烘干使用。

1.8 几种常用分析仪器使用时注意事项

1.8.1 天平

1.8.1.1 分析天平

在定量分析试验中，分析天平是不可缺少的基本精密仪器之一，因此必须仔细维护和合理使用，以免降低其应有的准确度和灵敏度。分析天平如图 1-1 所示。

使用天平必须注意下列规则。

① 天平应放在适宜地点，最好与实验室分开，以免受烟雾侵蚀。天平室应选择窗向北的房屋，以免阳光直射。室内温度变化不应太大，应避免冷或热的强空气流和尘土。天平应置于水泥台上或坚固的桌上，并应远离暖气管或窗。

② 称量前应注意天平是否水平，继用小驼毛刷刷净两盘及砝码，并用干净绸布拭净天平的底板。称时，先关天平门，轻轻放下升降枢，任梁摆动。如摆动幅度过小或过大，可将梁托起再放下。试验数次，即可获得适当的摆动幅度。有时天平不摆动，可开启边门，抬手生风，使其摆动，决不可用手或镊子触盘。如指针倒向一边，就立即将梁慢慢托起，系统地更换砝码（由大到小），最后用游码使达平衡。将梁托起，记录所用砝码及总质量，记录时应先根据砝码盒中定的位置求出，再将砝码依次取下放回盒中原位，重新校对一遍所记录的数字。最后将称量物取出，关好天平门。

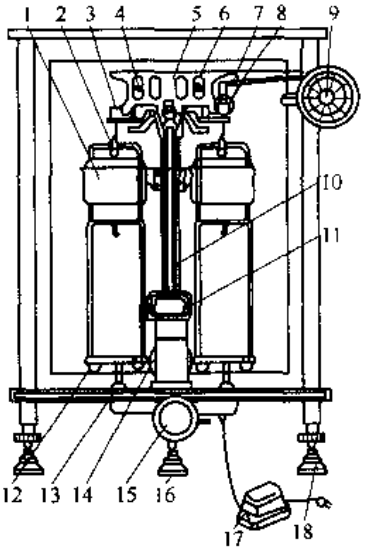


图 1-1 分析天平

1—空气阻尼器；2—挂钩；3—吊耳；4—平衡螺丝；5—天平横梁；6—天平立柱；7—环砝勾；8—环码；9—指数盘；10—指针；11—投影屏；12—天平盘；13—盘托；14—光源；15—旋钮；16—天平足底垫；17—变压器；18—螺旋脚

③ 无论取或放物体（或砝码）均应先将梁托起，以免天平刀口受损伤。

④ 称量物放在左盘，砝码放在右盘，称量物不得直接放在盘上称重，应盛在称量瓶或表玻璃等容器上称重，较重的物体，应尽可能放在盘的中央，以免天平摆动。

⑤ 称量物应与天平温度相等，绝不可把温的（尤其是热的）或冷的物体放在盘上。因热的物体放在天平盘上，会造成一股上升的气流，使称量不准确。此外，热的空气可使梁的一臂受热，改变它的长度。至于冷的物体，则会在表面结上露，造成称量不准确。

⑥ 分析天平的安全系数很小，少许超重就会使天平损坏。因此必须注意天平说明书的最大载重量，不能称过重物品。

⑦ 砝码只能用前部镶有骨或塑料的镊子取用，不能用手接触砝码，以免或多或少把皮肤上的湿气、油脂和污物带到砝码上去，而增加其质量。此外，砝码盒只能在取出砝码放到盘上或放回砝码时才可开启。

⑧ 一项分析或一组互相有关的分析，应使用同一架天平和同一套砝码。

⑨ 天平箱内应放置变色硅胶作干燥剂。为此，在天平内放一盛有蓝色硅胶的小瓶，并且硅胶应定期烘干。

1.8.1.2 电子天平

电子天平测定的结果更准确、更快速、更方便。电子天平如图 1-2 所示。

1.8.2 加热设备

实验室中经常用的加热设备有烘箱、水浴、高温炉等。现将各种仪器使用规则简述于下。



图 1-2 电子天平

1.8.2.1 烘箱

烘箱是用来烘干湿物的，决不能用来蒸发溶液，否则，箱内被水蒸气饱和，就不能再继续蒸发。烘干时能放出酸性蒸气的物体，不能放在烘箱内加热，否则烘箱中金属部分将受到侵蚀。放在烘箱内烘干的物体，一定要放在玻璃表面皿上，不宜直接放在隔层板上。用电加热并附有温度调节器和鼓风装置的烘箱使用方便，这种烘箱一般能加热到 180 ℃，在造纸分析中，经常用的烘干温度为 100～125 ℃。此外，还有利用红外线加热的烘箱。开启烘箱门时，内部温度降低很快，因此要避免开门时间过长。在恒重阶段中，非达规定时间不得开启。

1.8.2.2 高温炉

一般是用镍铬丝绕成的。镍铬丝在短时间内虽能烧到 1000 ℃以上，但时间稍久就会烧断，因此一般灼烧温度不应超过 1000 ℃。在使用高温炉前，应先用布擦干净炉腔壁，以防在灼烧过程中，有垢物堕入坩埚中。熔融操作最好不在高温炉内进行。如一定要在高温炉内进行熔融时，要将坩埚放在耐火板上，不能直接放在炉腔上。测定黑液灰分时，一定要预先蒸干，并在较低温度下灼烧至炭化，再放入高温炉中灼烧成灰。

1.8.2.3 水浴

一般常用电加热的四孔或六孔水浴锅，主要是用以抽提或蒸发溶液和静置沉淀。使用时应注意经常加水，防止干涸而烧坏。

1.8.3 过滤用仪器

在造纸分析中经常用的过滤仪器有玻璃滤器和长颈漏斗。

1.8.3.1 玻璃滤器

用硬质玻璃制成，底部为一垂熔玻璃片。此片系用玻璃粉在高温炉中烧结而成。孔径大小主要与所用的玻璃粉原料的细度有关系。这种滤器一般使用的有四级，由孔径大小来区分，见表 1-2 所示。

表 1-2 玻璃滤器级别与孔径大小

国外		国内	
级别	孔径大小/μm	级别	孔径大小/μm
1	100～120	$1G_1$	20～30
2	40～50	$1G_2$	10～15
3	20～30	$1G_3$	4.9～9
4	5～10	$1G_4$	3～4

这种滤器虽不耐高温，但如仔细逐渐加热，可烧至500 ℃不会碎裂。过滤时应借助于吸滤瓶，用水泵或真空泵吸滤。吸滤瓶上有玻璃连接管，用一长约5 cm相当于自行车内胎的橡皮管套住滤器塞入连接管中。

玻璃滤器对酸的抗蚀性很强，约等于磁质的抗酸性。但对碱的抗蚀力较弱，因此不宜用它过滤浓碱液。

1.8.3.2 长颈漏斗

漏斗的锥形体应成60°角，柄长应为15～20 cm，内径要窄些。过滤时，柄内应充满液体，成一连续液体柱，否则过滤速度将减慢。滤纸应紧贴在漏斗上，特别注意三层和单层滤纸交界处。如果折叠成的锥形滤纸（特别是上部）与漏斗贴得不很紧，应调整滤纸的第二折叠处（放大或缩小锥形体的角度）。当两者紧贴后，取出滤纸锥，撕去最靠外的一角（在三层和单层交界处），放回漏斗中，用手指按住，加水湿润，再用手指将滤纸锥四周压紧，贴在漏斗上，以防止过滤时有气体进入。滤纸锥应全部在漏斗内，不能伸出漏斗外。沉淀移入滤纸内，至多到该锥形高度的3/4处，再高则洗涤不便。

1.8.4 铂器皿

铂器皿是由铂及0.3%～0.5%铱或5%铑制成的，熔点很高（1770 ℃），既能耐氢氟酸，也能耐碳酸钠熔融。因此分析上常用以制成坩埚或蒸发皿等。铂是贵金属又很娇嫩，必须按下列规则谨慎使用，以免损坏。

① 铂在热时，易与其他金属形成合金而损坏，因此在加热时必须用镶有铂尖的坩埚钳夹取。灼烧时应置于泥三角、石英三角或铂丝三角上。

② 凡能与铂起作用的物质，都不可放在铂器皿内。

a. 热碳，如有烟火焰或发光火焰（煤气燃烧不完全）中有游离碳，能使铂变脆。同理，还原焰也不能和铂接触。滤纸应在低温灰化后才能灼烧。

b. 易还原为金属或非金属的化合物，以及这些金属及其盐类，如银、汞、铅、铋、锑、锡等的盐类；硫化物或硫酸盐与还原剂、磷和砷的化合物。这些化合物遇到滤纸的碳或火焰中的还原气体进入坩埚内部，都能还原而损害铂器皿。

c. 固体碱金属氧化物和氢氧化物、碱金属的硝酸盐等都能强烈腐蚀铂，因而不能放在铂器皿内加热，只有碳酸钠、碳酸钾可以在铂器皿中熔融。

d. 卤素溶液，能形成卤素的混合物（如盐酸和氧化剂、王水、溴化物和溴酸盐等），盐酸溶液中的三氯化铁都能侵蚀铂。

③ 凡性质不明的物质都不可在铂器皿内处理和加热。

④ 铂器皿应保持清洁光亮，避免铂表面的重结晶（灰色）。如发现有上述现象，应用润湿的细海沙或滑石粉磨去。否则任其蔓延到内部，会导致铂器皿开裂。

铂器皿上有斑点，应先用稀盐酸（或硝酸，但决不可并用）浸煮。如去不掉，可冲洗干净，用焦性硫酸钾于低温（约300 ℃）熔融5～10 min，趁热将熔融物倾于石板或金属板上，再放在稀盐酸中浸渍以除去熔融物。如斑点未去尽，可重复用焦性硫酸钾熔融。如仍除不掉则改用碳酸钠熔融。

1.8.5 容量分析仪器

容量分析中常用的玻璃仪器有容量瓶、移液管和滴定管等。所有这些仪器刻度准确与否，对分析结果准确度影响很大。因此最好对它的容积能预先加以校准。校准方法对容量瓶及移液管一般都是用称量充满于该器皿中的水的质量，再根据测定时水的温度，对称得的质

量加以修正，以求得其真正容积。滴定管也是按同样方法，称量从滴定管的零度到其他刻度所流出的水的质量而求得。至于详细校准手续，一般定量分析书中均已载有，在此不再重复。下面仅介绍三种仪器使用时应注意的事项。

1.8.5.1 滴定管

滴定管是容量分析中一个基本度量器皿，为了获得尽可能准确的结果，必须对滴定管流出液体的容积做到尽可能精确的测量。流出液体的体积，是根据在滴定管中液面的变化来确定，因此必须学会如何正确地读取液面读数。在滴定管上读数时，眼睛应尽可能与液面的弯月面最低处相平（有色液体看液面的上方）。其法可用一张白卡片，中涂一黑色长方形（3 cm×1.5 cm），置于滴定管背后，黑白交界处恰好在弯月面的最低处，使弯月面变暗，便于读数。

使用前，应先用洗液及蒸馏水将滴定管洗净。然后用干毛巾将玻塞拭干，在塞的两端涂凡士林少许，插入塞孔中，徐徐转动，使凡士林均匀分布在塞上以防漏水漏液。在盛放标准溶液前，应用该溶液冲洗 2～3 次，每次用 5 ml 左右。洗后加入溶液至刻度零处。管尖易藏有气泡，用时必须除去。

滴定管有玻璃活塞的和橡皮节门的两种。凡盛碱类溶液，决不能使用具有玻璃活塞的滴定管，否则将会被粘住，而无法打开。反之，凡是侵蚀橡皮的物质如碘、高锰酸钾、硝酸银溶液，就不能用具有橡皮节门的滴定管。

每次滴定，最好能从刻度的零点开始。这不仅可使容器校准的误差被抵消，同时还可直接读出测量出的体积，不需两次读数相减。滴定时溶液流出不要太快（保持 3～4 s 一滴），否则会有相当量的溶液留在滴定管内壁上，在读数时仍会继续往下流，造成读数不准确。

1.8.5.2 移液管

移液管是用来吸取一定量容积液体的。使用时，先用少量打算吸取的液体冲洗数次，然后用拇指和中指拿住它靠近顶端的部分，将管的下端伸入液体中，使用洗耳球从上孔吸出空气。此时液体即进入管中，使达到刻度的上边，迅速用食指关闭上孔。然后小心开启上孔，使液体流至刻度处，用干的洁净滤纸擦干管的下端外部附着的液体。将移液管移到另一器皿上，应垂直地拿着它，使它靠紧器皿内壁。开启上孔使液体流出，流完后等待 15 s（每次要等相同时间），再将管取出。

留在管内少量液体，不应摇出或吹出，也不可用手的热度来加热移液管的宽部，以排出液体，因移液管的容量是根据液体自由流下来计算的，剩余在管内的少量液体已考虑在内。

1.8.5.3 容量瓶

容量瓶是用来盛一定准确容积的液体，主要是用它将一定量的物质稀释至一定的体积。物质应先在烧杯中溶解，然后把它全部地（包括洗涤烧杯的水在内）移入容量瓶中，再一边加水稀释一边摇动瓶，当使溶液混合均匀，至水达瓶颈时，加塞，充分振荡，静置片刻，以便液体流下，最后用洗瓶逐滴加水至刻度，摇匀。在稀释过程中，可能放热或吸热，因此应放置一定时间，必要时还应予以冷却，使其温度与室温平衡，再加水至刻度。

1.9 重量分析一般操作

1.9.1 试样的称取

试样应放在称量瓶内称取，不应用纸片或表面皿称取，因为造纸分析中的试样（如磨碎后的木屑或浆）是具有很大吸湿性的，在称量时如不注意，就会造成因湿度改变而导致结果

不正确。称取粉状试样时，应用左手持称量瓶，将其斜置，靠近容器上，右手轻轻敲击称量瓶，使试样流入容器中，切忌用骨匙舀取。每次称量，最好一次即能倒出所需量，多次倒出，便是多次把称量瓶打开和关上，容易引起损失。已称出的试样，如感到太多时，应弃去重称，不应将已称出的试样倒回称量瓶中。

1.9.2 抽提

抽提应在水浴上进行，防止用直接火过猛地加热，否则会引起溶液暴沸或其中所含有的固体物溅失。在使用有机溶剂进行抽提时，更应注意控制温度，一般以保持溶剂在微弱沸腾的状态为宜。温度过高，一方面会使得有机溶剂本身挥发逸去，另一方面也可能使溶剂抽出物中微量挥发物遭到损失。

1.9.3 沉淀

在定量分析中，一般都希望所获得的沉淀溶解度小，纯净，有一定组成并易于过滤和洗涤，因此操作时就必须注意下列事项。

① 应在热溶液中进行沉淀，比较稳定的结晶结构的形成过程，都是随着温度的升高而加速进行。同时由于沉淀在热溶液中溶解度增大，因此形成微粒结晶的机会就会减少。无定形沉淀也要在热溶液中进行，因为温度增高，就容易破坏胶体溶液，因而形成的沉淀，也就比较紧密。

② 沉淀剂必须缓缓加入，并随加随搅拌。这样就可使相互作用着的离子浓度，不论在溶液的全部或在其中个别部分，都不致过高，增加“共沉淀”误差，同时还可使在沉淀进行完全前，溶液中不会因有过量沉淀剂存在面降低沉淀溶解度，有利于生成大的结晶颗粒。

③ 沉淀完全后，应放置一段时间。其目的是为了使一些在沉淀过程中所生成的微小结晶能逐渐消失，而较大的结晶颗粒将会生长得更大。

④ 在进行沉淀时，加入过量沉淀剂是必要的，但是过量太多也会造成损失，因为这样会引起生成的沉淀与沉淀剂间发生化学反应的不良结果，沉淀的溶解度也可能因此而增加。此外还应考虑到过量沉淀剂存在，会造成洗涤时的困难。因此一般对沉淀剂的用量，只要求多余到理论量的20%～30%即已足够，有时还要更少用一些。

1.9.4 过滤和洗涤

过滤的液体，最多加满到滤纸边缘以下3～4 mm处。不然，一部分沉淀就会因毛细管作用而越过过滤纸的边缘。此外在过滤时，应首先将上层清液倾在滤纸上，再以洗液淹没烧杯中沉淀，用玻璃棒搅和，待其澄清后，再将上层清液滤出。如此倾注数次，再将沉淀移入滤纸中，进一步洗涤。这样做，不仅会加快过滤速度，还可使沉淀易于洗净。

倾出滤液时，应以玻棒紧贴烧杯嘴部，让滤液顺玻棒下流，玻棒应和滤纸差不多垂直，下端和滤纸上周边缘几乎在同一水平，并且最好是位于滤纸双折部分上面，而不是对准滤纸的中心。如用玻璃滤器，则应使玻棒下端紧靠滤器壁，这样才不致使滤液有所溅失，也不致使滤液流到烧杯外壁。由于沉淀在滤纸或滤器中会压成紧密一团，不易洗涤，因此，用倾注法洗涤会比在滤纸或滤器上洗涤的效果好。对于难洗涤的疏松状无定形沉淀，或量较多时，倾注次数最好5～6次。但对容易洗涤的沉淀，则可减少到2～3次。

倾注法洗涤后的沉淀，即可将其连同洗液一并仔细地移入漏斗或滤器中，黏附在杯壁及杯底的沉淀，可用洗瓶吹洗，使其流入漏斗或滤器中。冲洗方法是用左手拿起烧杯，杯口下斜，在杯口上横放玻棒一根，玻棒下端紧靠滤纸或滤器，右手执洗瓶，吹出洗液沿杯壁和底将沉淀冲下。冲洗后，如仍有少量沉淀黏附于杯壁上未完全洗出，则可用具有橡皮头的玻棒

轻擦杯壁，再按前法将其洗入滤器或漏斗中。在洗涤过程中，每次洗液应尽可能少用。第二次洗液的注入，应等第一次洗液沥干后再加入，如此可达到易于洗净的目的。洗涤完毕，应按照分析方法所规定的手续，取少量洗液，检验其是否洗净。

1.9.5 烘干、灼烧和恒重

沉淀或残渣洗涤完全以后，应将滤液沥干。如仅需烘干，即可得出最后结果的，则可将其置入烘箱烘干至恒重。玻璃滤器应先用水洗净外部，置烘箱中烘干。如遇残渣易吸收水分，最好将玻璃滤器置称量瓶中烘干称重。滤纸则应将其折好，放在称量瓶中烘干称重。

如必须灼烧的，则应将沉淀用原滤纸包好，放入已知质量的坩埚中，先用小火烘干水分、再加盖，逐渐增高温度使滤纸炭化（注意不可使滤纸着火），再移入高温炉中，将坩埚盖斜置于坩埚上，逐渐增高温度，灼烧至无黑色碳素并恒重为止（灼烧玻璃滤器，应将滤器放入一较大瓷坩埚中，置入高温炉，于温度不超过500 ℃的情况下灼烧至恒重）。所谓恒重，即指两次灼烧称得质量之差不应大于0.2～0.3 mg。如差数不在此范围内，则应再度灼烧称重，直至达到上述要求为止。

1.10 容量分析一般操作

1.10.1 滴定时注意事项

容量分析与重量分析不同，操作时不是去称所得被测物的量，而是准确地量度反应时所耗用的已知浓度的试剂溶液的体积。试剂溶液是放在滴定管中慢慢加入的，这一过程称为滴定。在滴定时不使用过量试剂，而是使用准确符合于反应方程式的，化学上相当于被测定物质的试剂量。分析结果计算也是根据这个当量，因此滴定时必须十分精确地定这个当量的到达瞬间，或者如一般所说，必须十分精确地确定滴定的当量点，即滴定终点。

当量点的确定，除少数滴定是利用试剂溶液本身在反应过程颜色的变化来确定外（例如，将高锰酸钾溶液滴入硫酸亚铁溶液中，最初由于MnO_4^-离子被Fe^{2+}离子还原成为无色的Mn^{2+}离子，溶液不显红色，但当Fe^{2+}离子全部被氧化后，一滴过量的高锰酸钾溶液，就能把全部溶液染成淡红色，因而就可利用作为滴定当量点到达的标志），大多数情况，还是利用加入适当的指示剂，使在当量点到达时，发生显著的颜色的变化。因此对指示剂的选择及其用量，都应特别注意，按照规定的方法进行，否则就会引起滴定误差。关于指示剂的选择，在各个分析方法中都已有了规定。关于指示剂的用量，则有些初学者常常认为加入大量指示剂，易于掌握当量点到达的瞬间，实际上适得其反，存在大量指示剂时，溶液的颜色虽较鲜明，但颜色转变就较难观察，因为它的转变进行较慢。实际上在滴定时颜色转变是我们所想知道的，颜色的变化愈急剧，确定当量点的到达就能更加明晰，测定结果将更为准确。

为了更易于觉察滴定终结时颜色的变化，可采用“比较溶液”的办法。例如用碳酸钠校准盐酸标准溶液，用甲基橙为指示剂，比较溶液即可用与滴定终结时等体积的蒸馏水，加入等量指示剂，再滴入1滴盐酸溶液配成。滴定时尽可能使试样颜色变成与比较溶液相同。

此外在滴定过程中，应防止溶液损失。滴定器皿最好用锥形瓶，因其不需用玻棒搅拌，可以一边滴定，一边旋转搅拌溶液，溶液不易溅出；反应发生气体时，也不至损失溶液。每次滴定，必须用滴定管一次所装的溶液做完滴定，两次装满滴定管，就会引起不准确的结果。最好在20～30 ml的限度以内做完滴定，如体积小于10 ml，度量准确度也减小。滴定温度除另有规定外，一般不应离20 ℃很远，否则必须考虑到温度的修正。

在靠近当量点时，可将滴定管的活栓稍开启，放出不足一滴溶液，此时滴定液仍留在滴

定管尖处，可将锥形瓶颈内壁与之接触，然后旋转混合。靠近当量点时，最好用蒸馏水冲洗瓶壁，特别注意上部可能附有的滴定液。如果不能决定当量点是否已到达，可先记录滴定管读数，再加一滴，观察有无明显变化发生。

滴定需在适宜的光线下进行，直接阳光过强，对一些测定如碘定量法等，可能引起不必要的化学变化。

1.10.2 标准溶液的浓度表示法

物质的量浓度是指 1 L 溶液中所含溶质的物质的量（mol），用符号 c 表示。若用 n 表示溶质的物质的量（mol），V 表示溶液的体积（L），则

$$\text{物质的量浓度 } c=\frac{\text{溶质的物质的量(mol)}}{\text{溶液的体积(L)}} \quad \text{或} \quad c=\frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})}$$

1.10.3 溶液的配制

① 非标准溶液。此溶液是用来控制反应条件，其浓度要求不是太准确。如比例浓度等。

② 标准溶液。用来测定物质含量的溶液，它具有准确浓度，要求小数点后第四位。常用的标准溶液浓度有物质的量浓度等。

第 2 章　植物纤维原料的化学成分分析及纤维形态的观察

植物纤维原料的化学成分主要包括纤维素、半纤维素和木素。另外还有一些次要成分，如水抽出物、有机溶剂抽出物和灰分等。这些成分中所需要的主要是纤维素和部分半纤维素，其他成分将在制浆造纸过程中予以除掉。

植物纤维的种类很多，其所含化学成分差别很大，因此要做到合理的使用纤维原料，就必须先分析其化学组成，据此再制定出其所应采取的工艺条件。如果某种原料木素含量高，就要加强蒸煮条件，增加蒸煮药品的用量，以确保制浆的质量；如果原料含树脂较高，就需要在酸法制浆造纸过程中采取措施，排除树脂干扰。

纤维原料的分析是比较复杂和细致的工作。其分析结果随所采用的分析方法、分析程序的不同而有差异。只有采用统一的分析方法和相同的分析程序，所得结果才能相互比较。

纤维原料的分析项目很多，主要包括水分、灰分、水抽出物、有机溶剂抽出物、多戊糖、木素、纤维素、果胶等成分的分析。

2.1　原料分析用试料的制备

造纸原料的化学成分不仅因品种不同而异，即使同一品种也会因生长条件、生长的年龄及试料采取的不同部位而差别很大。为了求得分析结果准确可靠，就必须按照标准方法采样，并将其磨成细粉以供分析用。

试料磨碎的粉粒大小对测定结果有一定影响，特别是对抽出物及纤维素的影响更大。

实验证明，非木材原料以采用 40～60 目细度为宜。木材原料也大都采用 40～60 目细度（试料粉粒 0.5～1.0 mm），操作手续如下。

2.1.1　木材原料

采取同一产地、同一树种的原木 3～4 棵。注明原木的树种、树龄、产地、砍伐年月、外观品级等。用剥皮刀将所取得的原木表皮全部剥尽。

用手锯在每棵原木梢部、腰部、底部各锯 2～3 块厚约 2～8 cm 的原木。风干后，切成小薄片，充分混合，按四分法取得均匀样品约 500 g，然后至于粉碎机中至全部能通过 40 目筛细末。过筛截取能通过 40 目但不能通过 60 目筛的部分细末。风干，置于具有磨口玻璃塞的广口瓶中，留供分析用。

2.1.2　非木材原料

① 无髓的草类原料如麦草、稻草、芦苇等，取能代表准备进行蒸煮的原料约 500 g，记录其草种、产地、采集年月、贮存年月、品质情况（变质情况及清洁程度等）用切草刀切去原料的根及穗部。

将已去根及穗部的原料全部切碎，风干后，置入粉碎机中磨碎至成为全部通过 10 目筛的细末。过筛，取能通过 40 目筛但不能通过 60 目筛的部分细末，贮于具有磨口玻璃塞的广口瓶中。

② 有髓的草类原料将以去根及穗的风干试料，送入粉碎机中磨碎成细末（如无粉碎机则可用薄剃头刀片将其劈成细条，再用剪刀剪成细末）。放入瓶中，振荡，使其分为皮及髓

两层。后将皮及髓分别称重，按比例取料备用。如夹杂有铁屑，可用磁铁进行磁选。

2.2 原料水分的测定

存在于植物纤维原料中的水分包括结合水及游离水。结合水吸附在纤维的无定形区内，它通过极性水分子和纤维素的羟基形成氢键结合而存在。当吸附的水超过纤维饱和点，再增加的水就不能与纤维素形成氢键而结合，这部分水称为游离水，它存在于纤维细胞腔和较粗的可见孔隙中。

原料水分含量的多少在造纸生产中有重要的意义，它影响药液对原料的浸透速度，通常制浆前先测定原料的水分，来作为计算和控制生产的依据。另外，在原料分析中，各组分的百分含量均需要原料的绝干质量来计算，所以，水分的测定是其他成分测定的基础。

2.2.1 测定原理

水分测定通常采用烘干的方法，使试料在一定的温度下加热驱逐水分，以损失的质量来计算其含量。

烘干的温度采用（105±3)℃，在烘干过程中，游离水首先挥发出来。结合水挥发较慢，需要较长的时间，要求烘干到恒重为准。

烘干法测定水分，除了水分以外，尚可能使存在试料中的其他挥发性成分被除去。而且，达到恒重之后，试料中的结合水还可能有少许未被除去，因此，其测定结果会有一定的误差。

试料的水分被除去后，若暴露在空气中，就会重新吸附水分。因此，经过烘干的试料一定要放在干燥器内冷却，所用称量瓶要严密，天平内的空气亦应用硅胶保持一定的干燥程度，而且操作要迅速，以保证测定结果的准确性。

2.2.2 测定方法

称取3～5 g（称准至0.0001 g）试料，于洁净的已烘干并恒重的扁形称量瓶中，置于烘箱，于（105±3)℃烘干4 h，将称量瓶移入干燥器中，冷却0.5 h，称重，再移入烘箱。继续烘干1 h，冷却、称重。如此重复进行，直至恒重为止。

2.2.3 结果计算

$$水分=\frac{G_1-G_2}{G_1}\times 100\%$$

式中 G_1——烘干前的试料质量，g；

G_2——烘干后的试料质量，g。

同时进行两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数值取至小数点后第二位，两份计算平均值的误差不应超过0.2%。

2.2.4 注意事项

① 在恒重过程中，烘箱的温度应始终保持在（105±3)℃的范围，不要经常打开烘箱门，以免温度波动影响恒重。

② 每次称重前，试料在干燥器中冷却的时间要一致（0.5 h为宜），否则也不宜恒重。

2.2.5 思考题

① 水分测定的意义何在？

② 欲得准确的测量结果，测定中应注意哪些问题？

2.3 原料灰分的测定

灰分测定的原理是基于将试料灼烧，将其中的有机物变为二氧化碳及水蒸气而挥发掉，剩下的矿物性残渣即为灰分。木材原料的灰分含量很低，一般都低于1%，主要成分是钾、钠和钙的无机盐类。草类原料灰分含量较高，一般都在3%左右。稻草的灰分含量最高，有的竟达17%左右，其主要成分是硅酸盐。

普通纸张的生产对灰分是不苛求的，但生产电绝缘性较高的纸和精制浆（人造丝浆），则需要严格控制灰分含量。

2.3.1 试剂

醋酸镁乙醇溶液　溶解4.054 g结晶醋酸镁于50 ml蒸馏水中，加入95%的化学纯乙醇，稀释至1000 ml。

2.3.2 测定方法

精确称取2～3 g（称准至0.0001 g）试料于预先经灼烧并已恒重的瓷坩埚中（同时另取试料测定水分），先在电炉或煤气灯上仔细燃烧使其炭化，然后将坩埚移入高温炉中，在(575±25)℃的温度下，灼烧至灰渣中无黑色碳素，并恒重为止。

2.3.3 结果计算

$$灰分=\frac{G}{G_1(1-W)}\times 100\%$$

式中　G——灰渣质量，g；

G_1——试料质量，g；

W　　试料水分，%。

同时进行两份测定，取其算术平均值作为测定结果，数值准确至小数点后第二位。两次测定值的误差，木材原料不应超过0.05%，非木材原料不宜超过0.02%。

注：有些草类原料灰分中二氧化硅含量较高，有时即使控制温度不高于600 ℃亦会结成熔块，如遇此情况，可用醋酸镁作为松化剂，按下述方法进行测定。

精确称取2～3 g（称准至0.0001 g）粉碎试料，置入预先经灼烧并已恒重的坩埚中（同时另取试料测定水分）。用移液管吸取5 ml醋酸镁乙醇溶液注入其中。用铂丝仔细搅拌至试料全部被润湿，洗下铂丝上所沾的试料，微火蒸干并炭化后，移入高温炉，在不超过800 ℃温度灼烧至灰渣中无黑色碳素为止。

同时用等量的醋酸镁溶液，按同样的手续做一空白试验。

$$灰分=\frac{G-G_2}{G_1(1-W)}\times 100\%$$

式中　G_2　　空白试验残渣质量，g；

G、G_1、W　　与上同。

2.3.4 注意事项

① 在电炉或煤气灯上炭化时，开始加热宜缓，应避免发生火焰，全程测定中，坩埚应避免风吹和强气流煽动，以免生产机械损失。待全部炭化后，再放入高温炉中灼烧。

② 烧灰分的坩埚应加盖，但需要在边上留一道缝隙，使空气能流通，保证燃烧完全，灼烧温度应始终保持在（575±25)℃，过高过低都有影响。温度过高，所含无机物如碱金属的氯化物和碳酸盐可能挥发，碱土金属的碳酸盐亦可能部分分解，含二氧化硅较多的碳酸盐还会结成熔块，妨碍炭的燃烧。温度过低，则有机物不能全部燃尽。这些都将影响测定结果

的准确性。

③ 灼烧完取出坩埚时，应先关闭电源，坩埚先在炉口冷却一会儿，然后再移入干燥器中，并盖好坩埚盖，避免飞失。

2.3.5 思考题

① 原料中的灰分包括哪些东西？草木灰分有何差别？

② 灰分对制浆造纸有何影响？

③ 灰分的测定为何先进行低温炭化，然后再进行高温灼烧？

④ 灼烧灰分时，为何要将温度控制在（575±25)℃？过高过低有何影响？

2.4 抽出物的测定

抽出物是植物纤维原料中的次要成分，包括树脂、脂肪、蜡、果胶、淀粉、色素、单宁及无机物等20多种成分。其所含的种类和数量随原料的不同而异。有些抽出物对制浆造纸的生产过程和产品的质量会造成不良的影响，必须设法排除。为此，在使用一种纤维原料前，必须先测出各种抽出物的含量，以便在生产中采取措施，排除干扰，以保证产品的质量。通常对抽出物的分析，不采用单独测定的方法，因为这样既手续复杂，又对生产的实际指导意义不大，而是采用综合测定的方法。其结果以冷、热水抽出物，1%氢氧化钠抽出物和有机溶剂抽出物表示。

2.4.1 水抽出物的测定

造纸纤维原料中能溶于水的物质有单宁、色素、糖类物质、植物碱、环多醇和部分无机盐等。在纤维原料的分析中把它们统称为水抽出物。根据测定温度的不同，有冷水抽出物和热水抽出物之别，前者抽出温度较低［控制在（23±2)℃］，时间较长，后者控制在沸腾温度，时间较短。两者抽出的物质大都相同，只是后者多于前者，这是由于温度越高水溶解物越多的缘故。

水抽提物的测定原理是基于用水抽提试料中的水溶成分，根据抽提后试料减轻的质量或蒸干抽出液所得的残渣量而确定抽出物的含量。

2.4.1.1 冷水抽出物

（1）测定方法 精确称取2 g（称准至0.0001 g）绝干的试料于500 ml锥形瓶中，加入300 ml蒸馏水，置于恒温水浴中，保持温度为（23±2)℃，加盖放置48 h，并经常摇动。到时间后，用倾泻法倒入已恒重的$1G_3$玻璃滤器中，用蒸馏水洗涤残渣及锥形瓶。并将瓶内残渣全部洗入滤器中，继续洗至滤液无色后，再多洗涤2～3次。吸干滤液，用蒸馏水洗净滤器外部，移入烘箱，在（105±3)℃下烘至恒重。

（2）结果计算

$$\text{冷水抽出物含量}=\frac{G_2(1-W)-(G_1-G)}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——玻璃滤器质量，g；

G_1——带有烘干的玻璃器烘干后质量，g；

G_2 试料质量，g；

W 试料水分，%。

2.4.1.2 热水抽出物

（1）测定方法 精确称取2 g（称准至0.0001 g）绝干的风干试料，仔细移入300 ml锥

形瓶中，加入 200 ml 预热至 85～90 ℃的蒸馏水，装上冷凝管，置沸水浴中，煮沸 3 h，并经常摇荡，用倾泻法倒入已恒重的 $1G_3$ 玻璃滤器中。用热蒸馏水洗涤残渣和锥形瓶。并将锥形瓶内残渣全部洗入滤器中。继续洗涤残渣至洗液无色后，再多洗 2～3 次，吸干洗液。用蒸馏水洗涤滤器外部，然后移入烘箱，在（105±3)℃烘干至恒重。

(2) 结果计算（同于冷水抽出物）

2.4.2 1%氢氧化钠溶液抽出物的测定

测定方法是用 1%氢氧化钠热溶液处理试料，经洗涤烘干后称重，从而测定被抽出物的含量。

热的 1%氢氧化钠溶液能溶出原料的中的水抽出物和部分木素、多戊糖、多己糖和树脂酸外，还能溶出糠醛酸以及原料因光、热、氧化和细菌作用变质的腐朽成分。因而，1%氢氧化钠抽出物的量，在一定程度上可反映原料变质或腐朽的程度。有人实验证明，原料腐朽越厉害，则其 1%氢氧化钠溶液抽出物越多。因此工厂多利用这一项测定作为鉴定原料腐朽情况的参考。

2.4.2.1 试剂

1%氢氧化钠溶液 溶解 10 g 化学纯氢氧化钠于蒸馏水中，稀释至 1 L，摇匀。用移液管取 25 ml 于 100 ml 容量瓶中，加入 5 ml 10%氯化钡溶液，再加水至刻度，摇匀，静置，使沉淀下降。用干的滤纸及漏斗过滤，吸取 50 ml 滤液，加入 1 滴甲基橙指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定之，按下式计算氢氧化钠的浓度。

$$\text{氢氧化钠含量}=\frac{Vc\times 0.04}{12.5}\times 100\%$$

式中 V——盐酸的耗用量，ml；

c——盐酸的物质的量浓度，mol/L；

12.5——滴定时实际取用的 1%氢氧化钠溶液的体积，ml。

若计算结果与实际规定的浓度不符合，则应加入较浓的碱或水，调节浓度在 0.9%～1.1%为宜。

2.4.2.2 测定方法

精确称取 2 g（称至 0.0001 g）绝干的风干试料，放入洁净干燥的 300 ml 的锥形瓶中，加入 1%氢氧化钠溶液 100 ml，装上冷凝回流器。置沸水浴中加热 1 h。在加热过程中，每隔 10 min、15 min、25 min 摇荡一次，待达到规定时间，取出锥形瓶，静置片刻，使残渣沉于瓶底，用倾泻法倒入已恒重的 $1G_4$ 玻璃滤器中，用温水洗涤残渣数次。最后将瓶中的残渣全部倒入滤器中，用水洗涤至无碱性后，再用 50 ml 1∶3 醋酸溶液分两次洗涤残渣，最后用冷水洗涤至不呈酸性为止（用甲基橙试液试之）。吸干洗液，取出滤器，用蒸馏水将滤器外部洗涤干净后移入烘箱，于（105±3)℃烘干至恒重。

2.4.2.3 结果计算

$$1\%\text{氢氧化钠抽出物含量}=\frac{G_2(1-W)-(G_1-G)}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——玻璃滤器质量，g；

G_1——烘干后带有残渣的滤器质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W——试料水分质量，%。

同时进行两份测定，取其算术平均值作为测定结果，数字取至小数点后第二位。两份测定结果计算值间的误差不超过0.4%。

2.4.3 有机溶剂抽出物的测定

用水和1%的氢氧化钠抽提原料，很多成分如树脂、蜡、脂肪等则不能抽提出来，只有用有机溶剂方能将其抽提完全。能被有机溶剂抽提出来的物质很多，除了以上三种以外，尚有植物甾醇、萜烯、酚类化合物、可溶性单宁、香精油、色素以及不挥发性碳氢化合物等。可用来抽提的有机溶剂很多，常用的有乙醚、苯、乙醇、苯-乙醇混合液、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、石油醚、丙酮等。采用不同的有机溶剂，其抽出物的成分和含量不尽相同。

测定有机溶剂抽提物，可以了解原料中的树脂、脂肪、蜡等的含量。在造纸厂酸法制浆中树脂的存在会造成不良影响，即形成所谓的“树脂障碍”。因此在使用一种原料前，应先测定其有机溶剂抽出物的含量，以便在生产中采取措施，预防或消除由树脂造成的障碍。

在分析中，测定有机溶剂抽出物，通常采用抽提能力较强的苯-乙醇混合溶液和乙醚作为溶剂。

其测定原理是基于用有机溶剂在一定的温度下浸渍试料，将其能溶解于有机溶剂的成分抽提出来，然后将溶剂蒸发烘干，不挥发的残渣即为有机溶剂的抽提物。

2.4.3.1 苯-醇抽出物的测定

苯可溶解试料中的树脂、脂肪和蜡等。但由于苯不溶解于水，对含水试料渗透性较差，因此就影响了其溶解效果。而乙醇虽然对脂肪和蜡的溶解能力较小，但它对树脂的溶解能力却较强，而且又能以任何比例和水相溶，同时还能溶出单宁、色素等物质。因此，将苯和乙醇混合使用，互相补充，将起到很好的效果，因此分析上常被采用。

(1) 试剂　苯-醇混合液。量取33份化学纯乙醇及67份化学纯苯，混合均匀即得之，按此体积比配制，可得到恒沸点的溶剂，在抽提过程中能保持组分不变。

(2) 仪器　索氏抽提器。整套仪器有三部分组成，即烧瓶、回流冷凝抽提器和冷凝器。三部分的连接处都是磨口密封的，其结构如图2-1所示。

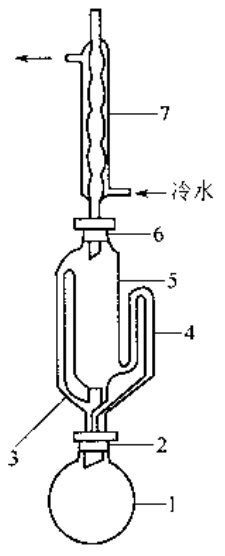


图2-1　索氏抽提器
1—烧瓶；2、6—磨口；3—蒸汽上升管；4—回流虹吸管；5—回流抽提器；7　冷凝器

(3) 测定方法　精确称取2～3 g（称准至0.0001 g）试料（同时另称取试料测定水分），用预先经苯-醇抽提过的滤纸包好。用线（经苯-醇液抽提过）扎住，但不要太紧，以不漏试料为宜，放入预先洗净且干燥过的索氏抽提器中，其烧瓶预先恒量。加入苯-醇混合液至超过抽提器的溢流水平为度。然后将抽提器和冷凝器、烧瓶装配好，置于水浴中进行抽提（水浴之温度预先加热至90 ℃左右）。保持烧瓶中苯-醇混合液沸腾。沸腾程度以每小时循环不少于4次为宜，如此抽提6 h。

抽提完后，提起冷凝管，用夹子小心取出滤纸包，然后将冷凝器和抽提器装好，蒸馏以回收溶剂，直至烧瓶中只剩少量溶剂为止，最后将盛有抽提物的烧瓶外部擦洗干净，置入烘箱，于(105±3)℃下烘干至恒重。

(4) 结果计算

$$\text{苯-醇抽出物含量}=\frac{G_1-G}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——烧瓶质量，g；

G_1—— 烧瓶连同烘干残余物质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字取至小数点后两位。两份计算值间的误差不超过 0.1%。

注：经苯-醇抽提后的试料若继续做其他实验时，应妥善保存。

(5) 注意事项

① 索氏抽提器三部分为统一磨口，不能与另一套相互调配以保证仪器的严密性，否则，磨口不吻合，影响分析结果。

② 抽提时，房间空气要流畅，因有机溶剂多了对人体有害且易着火。要特别注意仪器周围不要有明火，以防空气中的有机溶剂着火或爆炸。

③ 抽提物烘干时，必须待溶剂基本已挥发完后方准置入烘箱，以免在烘箱内引起火灾。

2.4.3.2 乙醚抽出物的测定

乙醚能溶解试料中所含的树脂、脂肪和蜡等，同时还因为能与少量的水相互混合，因此对抽提含有水分的试料浸透性好。所以它的抽提作用很强。但其缺点是沸点低，在抽提过程中易于挥发散失。而且抽提完毕进行蒸发时处理不当会发生爆炸危险。

由于乙醚溶解树脂的能力较强，因此常用来抽提树脂含量较高的针叶材。

(1) 应用仪器 索氏抽提器（见图 2-1）。

(2) 测定方法 精确称取 3～4 g（称准至 0.0001 g）试料（同时称取试料测定水分），用预先经乙醚抽提过的滤纸包好，用线（经乙醚液抽提过）扎住，但不要太紧，以不漏出试料为宜。置入索氏抽提器中，其烧瓶经预先恒重。加入乙醚至超过溢流管为度。装上冷凝器，并将仪器放在水浴上，加热程度以保持烧瓶中乙醚剧烈沸腾（应注意温度不能过高，以防溶剂逸出）。抽提液每小时循环不少于 6 次，如此抽提 6 h，抽提完毕，提起冷凝器用夹子小心取出滤纸包。然后将冷凝器和抽提器装好，蒸馏回收溶剂，直至烧瓶中只剩少量乙醚为止。最后将盛有抽提物的烧瓶外壁洗擦干净，置入烘箱。于 (105±3)℃下烘干至恒重。

(3) 结果计算

$$\text{乙醚抽提物含量}=\frac{G_1-G}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G -烧瓶质量，g；

G_1——烧瓶连同烘干残余物量质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字修约至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.05%。

(4) 注意事项

① 乙醚易燃，严防接触明火，不要接近电炉，以防发生火灾。

② 乙醚易挥发，其蒸气至一定浓度后，能使人失去知觉，甚至死亡，因此实验时一定要保持室内空气流畅。

③ 乙醚蒸气与空气的混合物极易爆炸（爆炸极限体积浓度为 1.35%～36.5%）。因此，

不得任意将乙醚乱倒。

(5) 思考题

① 测定原料抽提物的意义何在?

② 抽提物的种类及其之间的差别是怎样的?

③ 苯-醇抽提物包括哪些物质?进行此项测定的意义何在?

④ 草、木(针叶木和阔叶木)的苯-醇抽提物有何区别?一般大约是多少?

⑤ 何以要采取苯和乙醇的混合液进行抽提?其体积比是多少?为什么要用这样一比例?

⑥ 索氏抽提器的工作原理?

2.5 原料纤维素含量的测定

纤维素是一切植物纤维原料细胞壁的主要成分,它是一种不溶于水和有机溶剂、性质稳定的多糖。制浆即是从原料中分离纤维素(细胞)的过程。原料中纤维素的含量高,则制浆得率就相应的高。因此,通过测定原料中纤维素的含量可以决定原料的使用价值,推测蒸煮的得率。

纤维素的测定方法很多,但迄今为止,还没有一个理想的定量方法,因为在测定过程中,一方面原来的纤维素不可避免的要遭到一些破坏;另一方面一些非纤维素成分也会伴随纤维素出来。故所制得的纤维素或多或少总含有一些像半纤维素的非纤维素成分。

现在测定纤维素的方法不外乎间接法和直接法两类。

间接法又主要分两种。一种为测定原料中非纤维素的各个成分,最后从原料质量中减去非纤维素成分的质量,求得纤维素的含量。此法不仅操作复杂,而且结果也极不准确,故很少用。另一种间接法是用强酸水解纤维素,使其成为还原糖,根据测得的还原糖的含量再换算为纤维素的含量。在强酸水解前,需先用稀酸及碱处理,以除去试料中的半纤维素,此法也很复杂,同时由于试料中的非纤维素成分亦可水解,生成部分还原糖,导致结果不准确,因此也很少采用。

直接法测定纤维素含量的原理是基于利用化学试剂处理试料,使纤维素和其他非纤维素的杂质如木素、半纤维素、有机溶剂抽出物等的分离,最后测定纤维素的量。由于此法较简便准确,并与制浆方法基本一致,对生产实际有一定的指导意义,故被广泛采用。直接法很多,最常用的是氯化法(克罗司-贝文法)和硝酸乙醇法。

2.5.1 克贝纤维素的测定

氯化法是由克罗司和贝文首先提出,故此方法测得的纤维素通常称为克罗司-贝文纤维素,简称克贝纤维素。

本方法是用氯水连续处理无抽提物的试料,使试料中的木素氯化生成氯化木素而溶于亚硫酸钠溶液中,剩余的残渣经过滤、洗涤并烘干,称重,计算的结果即为原料中的克贝纤维素含量。

2.5.1.1 试剂

(1) 氯水 (6±0.5) g/L,用一玻璃气体分布器,将氯气缓通入2 L蒸馏水中,标定溶液的含氯量,吸取一定量的溶液,加入过量的氯化钾,用0.1 mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定,调节溶液浓度至含量为(6±0.5) g/L。即大约0.16 mol/L,使用的氯水必须当天制备。

(2) 亚硫酸溶液 6.5 g/L,将二氧化硫气体通入1 L蒸馏水中,取一定量溶液,用

0.05 mol/L 碘溶液标定。调节其温度与氯水的相近似，即大约 0.08 mol/L。或用市售亚硫酸（分析纯），配制大约 0.08 mol/L 亦可。

（3）2%亚硫酸钠溶液　溶解 20 g 无水亚硫酸钠（或 40 g 结晶的亚硫酸钠）于 1000 ml 的蒸馏水中，此溶液必须使用前配制，存放时间最多不超过 1 d。

2.5.1.2　测定

精确称取 2 g（称准至 0.0001 g）试料，用定性滤纸包好，并用线扎住。放入索氏抽提器中（同时另取试料测定水分），加入苯-醇混合液，在沸水浴上抽提 8 h，然后将试料取出风干。

（1）第一次氯化　用洁净毛笔将已抽提过的风干试料仔细移入 250 ml 烧杯中，加入 100 ml 蒸馏水，煮沸 6 min。然后用已恒重的 $1G_2$ 的滤器过滤。用热水洗至无色，再用冷水洗 1～2 次。用吸滤法除去过多的水，将此湿的试料倒回原烧杯中（尽可能全部倒入），加入 100 ml 氯水（同时在滤器中也加满氯水，放入另一烧杯中，使滤器中残余的试料也能与氯水作用）。在烧杯上盖上表面皿，置于流动的冷水中 9 min，当达到 9 min 之前，用真空吸滤法除去滤器之氯水。9 min 达到时将烧杯中的试料移入滤器中过滤。再加入 50 ml 氯水至滤器中，继续进行氯化。50 ml 氯水应分次加入，并吸滤，全部操作应在 6 min（连同上述 9 min 共 15 min）内完成。随即加入 25 ml 亚硫酸于滤器中，以洗去氯。滤去滤器中的溶液，用 50 ml 冷水洗涤，并除去过多的水，移试料于烧杯中，加入 100 ml 亚硫酸钠溶液，煮沸，并不断搅拌，以防止蹦跳，将烧杯盖上表面皿，置于沸水浴中 30 min。滤器也加满亚硫酸钠溶液，放在另一个 100 ml 烧杯中，与试料同样加热。其后，在滤器中过滤烧杯中的试料，用热水洗至烧杯无色，再用冷水洗 1～2 次，并吸出过多的水。

（2）第二次氯化　在室温下，用 100 ml 氯水，将氯气中试料准确地进行氯化 10 min（用秒表计时）。氯水分四次加入，每次 25 ml，即从 0 min 开始，至 2 min、4 min、7 min 各加 25 ml。至 9 min 时将滤器吸滤。准确地至 10 min，加 25 ml 亚硫酸溶液于滤器中。用冷水洗涤试料两次，然后移入烧杯中，加入 100 ml 亚硫酸钠溶液煮沸。并在水浴上加热 30 min，滤器中残余试料之处理以及过滤和洗涤均同前述。

（3）第三次氯化　在室温下，用 50 ml 氯水处理滤器中之试料 5 min（氯水分次加入，先加一部分，2 min 后吸滤。再加入剩余部分），5 min 后，加 25 ml 亚硫酸溶液，以终止氯化反应。用冷水洗涤 2 次，移试料于烧杯中，加 100 ml 亚硫酸钠溶液。在加热之前，应注意观察溶液颜色，如仍显红色，表示还需要进行氯化，即重复第三次操作，直至仍用亚硫酸钠溶液处理后不显红色为止，洗涤试料如前所述。如在第四次氯化后颜色很浅，则应再加 25 ml 氯水进行最后一次氯化。处理时间应限制为 3 min，并减少亚硫酸钠溶液抽提时间为 20 min。

最后一次用亚硫酸钠溶液抽提后，将试料在滤器中过滤，同时加热水进行洗纤维素，直至滤液清亮，再将纤维素用 100 ml 热水移至烧杯中，并在沸水浴中加热 30 min。滤器则放入另一烧杯中，加热水同样加热，30 min 后，将纤维素移入滤器中，依次用 50 ml 氨水、50 ml 醋酸、50 ml 冷水、50 ml 氨水洗涤。再用 500 ml 热水充分洗涤，最后用酒精洗两次，再用乙醚洗两次，即尽可能将乙醚吸滤除去，用蒸馏水将滤器外部洗干净，置于（105±3）℃烘箱中烘干至恒重。

如为草类原料则尚需测定其中所含之灰分，为此可将烘干至恒重后带有滤渣的滤器置于一较大的瓷坩埚中，一并移入高温炉内，徐徐升温至 500～550 ℃。至残渣全部炭化并达恒

重为止，而且空的玻璃滤器应先放入一较大的瓷坩埚内，置入高温炉内于 500～550 ℃灼烧至恒重。再置于（105±3)℃烘箱中烘干至恒重，记录这两个恒重数字。

2.5.1.3 结果计算

$$\text{木材纤维原料含量}=\frac{G_1-G}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——空的玻璃滤器烘干后的质量，g；

G_1——烘干后的玻璃滤器连同残渣质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

$$\text{草类原料纤维素含量}=\frac{[(G_1-G)-(G_3-G_4)]}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与上同；

G_3—— 烧后玻璃滤器连同灰分质量，g；

G_4—— 空的玻璃滤器烧后质量，g。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字修约至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.5%。

2.5.1.4 注意事项

① 连续氯化处理。每次氯化后用亚硫酸盐水溶液洗涤，特别要注意每次氯化时间不长，必须严格控制，否则会造成两次平行试验的误差较大。一般木料试料处理 5～7 次，稻麦草试料处理 3～4 次，韧皮试料纤维处理两次。

② 针叶木和阔叶木的氯化木素在亚硫酸钠溶液中分别呈红色和深棕色，禾草类氯化木素在亚硫酸钠中呈黄褐色。在测定中根据颜色可以判定木素是否完全脱除完全，同时也可以防止过度氯化。

2.5.2 硝酸-乙醇法纤维素的测定

测定方法是基于用 20%硝酸及 80%的乙醇混合液处理试料。使试料中的木素变为硝化木素和氧化木素而溶于乙醇中。与此同时已有大量的半纤维素被水解、氧化而溶出。剩余残渣过滤后用水洗涤并烘干。测定其量即为硝酸乙醇纤维素的含量。

2.5.2.1 试剂

20%硝酸和 80%的乙醇混合液。用洁净干燥量筒取 800 ml 化学纯乙醇（95%）于一洁净干燥的 1000 ml 烧杯中，再用另一洁净干燥量筒取 200 ml 化学纯硝酸（相对密度 1.42）徐徐分次倾入乙醇中，每次加入约 10 ml，并用玻璃棒搅匀后始可继续加（否则有可能发生爆炸）。待冷却后，贮于棕色试剂瓶中备用，不宜放置过久。

2.5.2.2 测定

精确称取 1 g（称准至 0.0001 g）试料于 250 ml 洁净干燥的锥形瓶中（同时另取试料测定水分），加入 25 ml 硝酸乙醇混合溶液，再放进 10 颗玻璃球，装上回流冷凝器，至沸水浴上加热 1 h，在加热过程中，应随时摇荡锥形瓶，以防止残渣蹦跳。

移去冷凝管，将锥形瓶自水浴上取下，静置片刻。待残渣沉积后用倾泻法在已恒重的 $1G_2$ 玻璃滤器中过滤，尽量不使残渣流出。用真空泵将滤器中的滤液吸干，再用玻璃棒将流入滤器中的残渣移入锥形瓶中，量取 25 ml 硝酸乙醇混合溶液，分数次将滤器及锥形瓶口附着的残渣移入锥形瓶中，装上冷凝回流器，再在沸水浴上加热 1 h。在加热过程中，应注意

不时摇荡锥形瓶，如此重复进行数次，直至纤维变白为止。一般阔叶木及稻草处理 3 次即可，松木及苇则需处理 5 次以上。

最后将锥形瓶内容物全部移入滤器，用 10 ml 硝酸乙醇混合溶液洗涤残渣，再用热水洗涤至洗液用甲基橙试剂不呈酸性为止。最后用乙醇洗涤两次。

吸干洗液，取出滤器，用蒸馏水将滤器外部洗净，移入烘箱中，于（105±3)℃烘箱中烘干至恒重，所增质量即为硝酸乙醇纤维素重。

如为草类原料则需测定其所含灰分，为此可将烘干至恒重后的带有残渣的玻璃滤器置入一较大的瓷坩埚中，一并移入高温炉中，徐徐升温至 500～550 ℃并保持此温度灼烧至残渣全部炭化达恒重为止。而且在进行上述操作之前，空的玻璃滤器应放入一较大的瓷坩埚中，置入高温炉内于 500～550 ℃烧至恒重，再置入烘箱内在（105±3)℃烘箱中烘干至恒重，记录这两个恒重数字。

2.5.2.3 结果计算

$$\text{木材原料纤维素含量}=\frac{G_1-G}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——玻璃滤器质量，g；

G_1——盛有烘干后残渣的玻璃滤器质量，g；

G_2— 风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

$$\text{草类原料纤维素含量}=\frac{[(G_1-G)-(G_3-G_4)]}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与上同；

G_3——灼烧后玻璃滤器连同灰分质量，g；

G_4——空的玻璃滤器灼烧后质量，g。

同时进行两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字取至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.5%。

2.5.2.4 注意事项

① 于沸水浴上加热时，应注意随时摇荡，稍一疏忽，纤维试料就会蹦跳至锥形瓶中，甚至跳入冷凝器中，如遇此种情况，应弃去重做。

② 每次过滤时，应尽量勿使残渣流入滤器中，否则将增加洗回锥形瓶的困难。因每次所用的混合液仅为 25 ml，量很少，而且要把滤器内倒出的残渣及锥形瓶壁上的残渣全部洗回锥形瓶，否则将造成部分残渣不能浸入混合液中，而影响测定的准确度。

③ 配硝酸 乙醇混合液应在通风橱内进行，要格外小心：注意将硝酸慢慢加入乙醇中，并不断搅拌，绝对不能把乙醇往硝酸中倒！以免引起爆炸事故。

2.5.2.5 思考题

① 测定原料中纤维素的意义何在？

② 氯化法和硝酸法测定纤维素的原理是什么？试比较两种方法的优缺点。

③ 针叶木、阔叶木、麦草、芦苇等的纤维素含量一般大约是多少？

④ 测定纤维素时何以要采用多次处理程序？

⑤ 测定原料中的纤维素何以要采用硝酸-乙醇混合液？

⑥ 分离出的纤维素和原料中固有的纤维素有何不同？

⑦ 在配制硝酸-乙醇混合溶液时应该注意什么问题？若将乙醇往硝酸中倒何以会引起爆炸？

2.6 原料综纤维素的测定

在目前所采用的测定原料纤维素的方法，由于非纤维素成分除不净，而且纤维素本身又有降低，使其测定结果不能正确反映原料中的纤维素的真正含量。因此，现在趋向于不单独测定原料中的纤维素而是测定综纤维素的含量，以此来表示原料的使用价值。综纤维素是指植物原料在除去木素后所保留的全部纤维素和半纤维素的总量。由综纤维素的定义可知，所拟定的分离和定量测定综纤维素的方法，要求达到木素除去最完全，半纤维素全部保留，纤维素不受破坏。但实际所采用的方法中，并不能完全满足上述要求，有的方法少量半纤维素会被抽出，有的方法综纤维素中则残留少量木素。

测定综纤维素的方法很多，有亚硫酸钠、氯-乙醇胺法、氯-乙醇胺-1,4-二氧六环法、过醋酸法以及过醋酸-硼氢化钠法等。

以上各种方法中，以过醋酸-硼氢化钠法分离的综纤维素较纯，平均聚合度较高。而亚氯化钠法分解的综纤维素，其中木素的含量在2%～4%左右，氧化降解程度稍高，但由于亚氯酸钠法分解操作比较方便，木素能迅速地除去，而且适用于木材、草类等多种植物纤维原料，因此目前多采用亚氯酸钠法测定综纤维素，故下面着重介绍之。

2.6.1 测定原理

基于用亚氯酸钠法处理已抽提出树脂的试料，将木素氯化和氧化而使之除去，从而定量的测定其残留物的量即为综纤维素。

一般针叶木的综纤维素的含量约为65%～78%，阔叶木为70%～82%，禾草类为64%～80%。

2.6.2 试剂

化学纯亚硫酸钠，若购买困难可在实验室进行少量的生产。其制法参阅有关文献。

2.6.3 测定

精确称取2 g（称准至0.0001 g）试料，用滤纸包好，并用线扎住，放入索氏抽提器中（同时另取试料测定水分）。加入苯-醇混合液，至沸水浴上抽提6 h（控制抽提液循环次数为每小时4次），抽提完毕后，将试料取出风干，解开滤纸包，仔细移入250 ml锥形瓶中，加入65 ml蒸馏水，10滴（0.5 ml）冰醋酸以及0.6 g亚硫酸钠（以100%纯度计）。摇匀，在锥形瓶口上倒扣一个25 ml的锥形瓶，放在75 ℃温水浴中加热1 h。在加热过程中，应经常摇动锥形瓶，1 h后，不必等溶液冷却，可再加入10滴冰醋酸及0.6 g亚氯酸钠，摇匀，继续在75 ℃水浴中加热1 h。如此重复进行，直至试料变白，木素含量在2%～4%为止。

最后将锥形瓶从水浴中取出，放进冷水中冷却。用已恒重的$1G_2$玻璃滤器过滤，用冰冷的蒸馏水洗涤至溶液不呈酸性为止，最后用丙酮洗3次。吸干洗液，取出滤器，用蒸馏水将滤器外部洗干净，移入烘箱。于（105±3）℃烘干至恒重。冷却，称重，所增之重即为综纤维素的量。

如为草类原料，则尚需测定综纤维素所含的灰分，为此可将已恒重的盛有综纤维素的玻璃滤器置入一较大的瓷坩埚中，移入高温炉中徐徐升温至500～550 ℃，并继续保持此温度灼烧，直至残渣全部炭化并达到恒重为止。而且空的玻璃滤器应先放入一较大的瓷坩埚中，置入高温炉内于500～550 ℃烧至恒重，再置于烘箱内在（105±3）℃下烘干至恒重，记录此

两个恒重数字。

2.6.4 结果计算

（1）木材原料中综纤维素

$$\text{木材原料中综纤维素含量}=\frac{G_1-G}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——烘干后的玻璃滤器质量，g；

G_1——盛有烘干综纤维素的玻璃滤器质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

（2）草类原料综纤维素

$$\text{草类原料综纤维素含量}=\frac{[(G_1-G)-(G_3-G_4)]}{G_2(1-W)}\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与（1）同；

G_3——烧后玻璃滤器连同灰分质量，g；

G_4——灼烧后玻璃滤器质量，g。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字取至小数点后第二位。两份测定值间的误差不超过 0.4%。

2.6.5 注意事项

在反应过程中，有大量有毒的二氧化氯分解出来。因此试验应在通风橱内进行，并注意室内空气流通。

2.6.6 思考题

① 用亚氯酸钠测定原料综纤维素的机理是什么？

② 测定综纤维素的原料为什么要先用苯-醇混合液抽提？

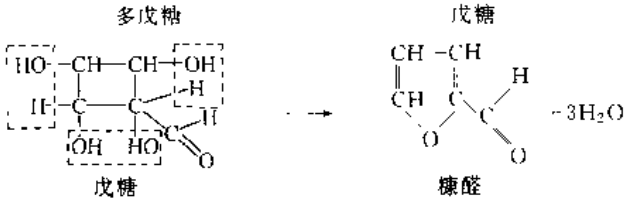
2.7 原料多戊糖的测定

多戊糖是植物纤维原料中半纤维素的一种主要成分。各种植物原料中都含有数量不等的多戊糖，一般来说，非木材纤维原料多戊糖含量多于木材，阔叶树含量多于针叶树。测定原料的多戊糖的含量，对整个制浆造纸过程制定工艺条件以及了解所用原料对成纸性能的影响都有重要意义。

多戊糖的测定，由于到目前为止，尚未找到直接从原料中分离多戊糖的方法，因此不能采用直接测定方法，而只能采用间接测定方法。一种是将原料通过水解而成单糖，然后用比色法进行测定，一种是用容量分析方法，本实验采用后者。

多戊糖的容量分析方法的原理是基于用 12%盐酸溶液加热处理试料，使其中的多戊糖水解为戊糖，进而脱水转化为糠醛。

$$(C_5H_8O_4)_n+nH_2O\xrightarrow{H^+}nC_5H_{10}O_5$$



然后再通过测定糠醛的量算出多戊糖的含量。

糠醛的测定方法有重量法、容量法、比色法、极谱法等。最常用的是容量法中的溴化法。此方法操作简单简便、迅速、准确，下面予以介绍。

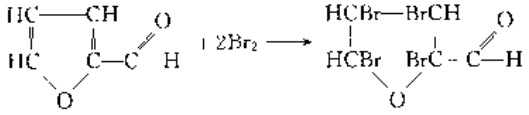
溴化法是基于加入一定量溴化物与溴酸盐混合液于含有糠醛酸的馏出液中，溴即按下式析出：

$$5KBr-KBrO_3+6HCl\longrightarrow 6KCl+3Br_2+3H_2O$$

析出之溴与糠醛发生加成反应，过剩的溴在加入碘化钾后，立即析出碘，然后用硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘，即可求出溴的消耗量，进而再推算出原料中多戊糖的含量。

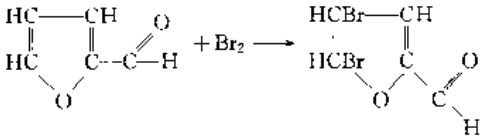
溴与糠醛的加成反应因反应条件不同而异。

当糠醛溶液在室温下与过量溴作用 1 h，则 1 mol 糠醛与 4 mol 溴原子化合。



糠醛　　四溴化糠醛

如在温度 0～2 ℃时作用 5 min，则 1 mol 糠醛将与 2 mol 的溴原子化合：



二溴化糠醛

前者称为四溴化法，后者称为二溴化法。

二溴化法准确度高，用已知糠醛含量的溶液进行测定，其误差小于 0.4%，而且溴化时间延长至 60 min，溴的进一步被消耗量亦很少，故一般认为二溴化法较四溴化法为佳。但四溴化法如能严格控制溴化温度为 20～25 ℃，其准确度也基本符合要求。

2.7.1　试剂

(1) 12%盐酸　量取 307 ml 化学纯盐酸（相对密度为 1.19）于 500 ml 水中，稀释至 1000 ml，在温度为 20 ℃。测定其相对密度，加酸或水，最后调节相对密度正好为 1.057。

(2) 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液　称取 25 g 化学纯的硫代硫酸钠，溶入新煮沸而已冷却的蒸馏水中，并加入 0.1 g 碳酸钠，移入 1000 ml 容量瓶中用煮沸而已冷却的蒸馏水稀释至刻度，摇匀后静置一周，以使析出的游离硫沉淀，过滤后，用碘酸钾标定其浓度。

标定法　称取 0.1 g 已在 120 ℃干燥至恒重的基准碘酸钾（称准至 0.0002 g）于 300 ml 碘瓶中，加入 100 ml 蒸馏水，摇匀至全部溶解以后，加入 15 ml 10%碘化钾溶液及 20 ml 2 mol/L硫酸，塞紧瓶塞。静置 5 min，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定。在近终点时，加入 3 ml 新配置的淀粉溶液，滴至蓝色恰好消失。

$$\text{硫代硫酸钠溶液物质的量浓度 } c=\frac{G}{V\times 0.0357}$$

式中　G　　基准碘酸钾质量，g；

V——滴定时所耗用的硫代硫酸钠溶液体积，ml；

0.0357　　与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的碘酸钾的质量。

(3) 醋酸-苯胺溶液　用 1 ml 新蒸馏得的苯胺与 9 ml 冰醋酸混合而得。

2.7.2 仪器装置（见图 2-2）

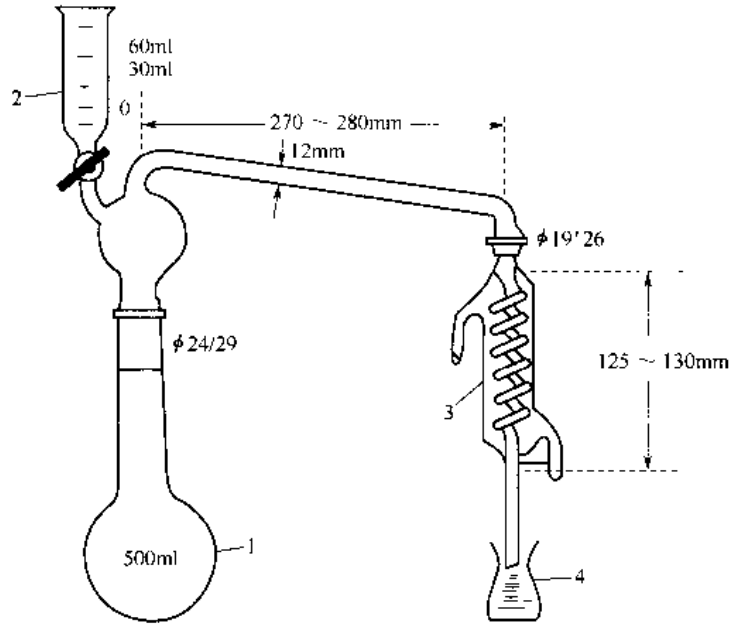


图 2-2 糠醛蒸馏装置

1- 圆底烧瓶；2—滴液漏斗；3—蛇形冷凝器；4—带刻度锥形瓶

2.7.3 测定方法

精确称取一定量的（原料中的多戊糖含量高于 12%者称取 0.5 g；低于 12%者，称取 1 g）试料（称准至 0.0001 g）（同时另取试料测定水分）。将其移入 500 ml 圆底烧瓶中，加入 10 g 氯化钠，再加 100 ml 12%的盐酸溶液，装上冷凝器及滴液漏斗，漏斗中也盛有 12%的盐酸，调节烧瓶下万能电炉的温度，使烧瓶内容物沸腾并控制蒸馏速度为每 10 min 馏出液为 30 ml。此后每当已馏出 30 ml 馏出液，即从滴液漏斗中加入 30 ml 12%的盐酸于烧瓶中至总共馏出 300 ml。馏出液用醋酸苯胺液检查糠醛蒸馏是否完全，为此，用一试管从冷凝器的下端取出 1 ml 馏出液，加入 1～2 滴酚酞指示剂，加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液，中和之恰成微红色，则说明糠醛尚未蒸馏完毕。仍需继续蒸馏，如不显红色，则表示已蒸馏完毕。

糠醛蒸馏完毕后，将馏出液移入 500 ml 的容量瓶中，用少量的 12%盐酸洗量筒两次，并将洗液倒入容量瓶中。然后加入 12%的盐酸稀释至刻度，摇匀，进行分析。

2.7.3.1 二溴化法

用移液管自容量瓶中吸取 200 ml 馏出液于 1000 ml 带有磨口玻璃塞的锥形瓶中，加入 250 g 用蒸馏水制成的碎冰，当锥形瓶中溶液降至 0 ℃时，用移液管准确加入 25 ml 溴化钠-溴酸钠溶液，迅速塞紧瓶塞，摇匀。放置暗处恰为 5 min，此时溶液温度仍保持在 0 ℃。等达到规定时间时，加 10 ml 10%的碘化钾溶液于锥形瓶中，重新塞紧瓶塞，摇匀，再放置 5 min，然后用 0.1 mol/L 标准硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘，在快达到终点前，加入 0.5%淀粉溶液，继续滴定，至蓝色恰好消失。

另取 200 ml 12%的盐酸，按同样的步骤进行空白试验。

2.7.3.2 四溴化法

用移液管自容量瓶中吸取 200 ml 馏出液于 500 ml 带有磨口玻璃塞的锥形瓶中，用移液管准确加入 25 ml 溴化钠-溴酸钠溶液，迅速塞紧瓶塞。在暗处静置 1 h(此时室温为 20～25 ℃，

否则应将锥形瓶置于恒温水浴中，保持温度在所规定的范围内）。若加 10%的钼酸钠（或钼酸铵）10 ml 做催化剂，则在温度为 20～25 ℃下于暗处置 10 min 即可，等达到规定时间后，加 10 ml 10%的碘化钾溶液于锥形瓶中，塞紧瓶塞摇匀，放置在暗处静置 5 min，然后用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘。在快达到终点时，加入 1～2 ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好消失。

另取 200 ml 12%的盐酸，按同样步骤进行空白试验。

2.7.4 结果计算

2.7.4.1 二溴化法

$$\text{糠醛含量}=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 0.048\times 500}{200G\ (1-W)}\times 100\%$$

$$\text{木材原料多戊糖含量}=\text{糠醛含量}\times 1.88$$

$$\text{非木材原料多戊糖含量}=\text{糠醛含量}\times 1.38$$

2.7.4.2 四溴化法

$$\text{糠醛含量}=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 0.024\times 500}{200G(1-W)}\times 100\%$$

$$\text{木材原料中多戊糖含量}=\text{糠醛含量}\times 1.88$$

$$\text{非木材原料中多戊糖含量}=\text{糠醛含量}\times 1.38$$

式中 V_1——空白实验所耗用的 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_2——试料滴定所耗用的 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

G——风干试料质量，g；

W——试料水分，%；

1.38——糠醛换算为多戊醛的理论换算因数；

1.88——根据多戊糖只有 73%转化为糠醛的换算因数；

0.048——二溴化法中，与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液相当的糠醛质量；

0.024——四溴化法中，与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液相当的糠醛质量。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字取至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.4%。

2.7.5 注意事项

① 注意仪器接口处要严密，避免糠醛逸出影响结果。

② 对反应物加热接近沸腾时，温度不要太高，以免沸腾太剧烈使试料上冲，影响反应进行，待缓慢进行数分钟之后，再调节万能电炉使达到要求馏速。

③ 严格控制蒸馏速度，如果温度过高，蒸馏速度过快，对糠醛的产率将产生不良影响。

④ 严格控制溴化温度在 20～25 ℃范围，温度低于 20 ℃，结果偏低，高于 25 ℃，结果偏高。

2.7.6 思考题

① 测定原料多戊糖的意义和原理何在？

② 多戊糖能否代表原料中全部半纤维素的量？

③ 原料不同，半纤维素的含量有什么不同？

④ 醋酸苯胺检查糠醛蒸馏是否完全的道理是什么？写出反应式。

⑤ 酸水解时，何以加氯化钠？

⑥ 计算是中的系数 1.38 和 1.88 时怎样得来的？

2.8 原料中木素含量的测定

木素是植物纤维原料的另一种主要的成分，其含量随原料的不同而波动在 10%～35% 范围，一般木材原料含量较多，非木材原料含量较少。

造纸厂对纤维原料的蒸煮，主要使用化学试剂脱除原料中的木素，使原料变得松弛，从而使纤维解离出来而成纸浆。而化学药品的用量主要取决于原料中木素的含量。因此，原料中木素的测定，对计算药品的用量，制定合理的工艺条件，保证制浆质量有重要的意义。

对木素的分析，目前国内外系采用硫酸法，它具有精密度高、再现性好，易于操作的优点。但其测定时间太长，而且少量的木素溶于酸溶液中，使结果偏低。为此多年来造纸分析工作者们在探讨一种快速而准确的测定方法。近代发展起来的紫外分光光度法正是这种努力的结果，目前这种方法已经在科研上用于原料（或纸浆）的木素测定。

2.8.1 72%硫酸法测木素

测定原理是基于用浓度为 72%的硫酸水解无苯-醇抽提物试料，使其中的非木素成分经与硫酸作用而被溶解，剩下的残渣即为木素。这种方法首先是经由克拉逊（Klason）提出，因此所得的木素又成为克拉逊木素，一般认为，这一方法能得到较满意的结果，因此多被采用。

2.8.1.1 试剂

72%±0.1%硫酸溶液的配制　徐徐倾 665 ml 硫酸（相对密度 1.84）于 300 ml 蒸馏水中，冷却后，加水稀释至 1000 ml，充分摇匀。调节温度为 20 ℃，倾此溶液于量筒中，测定其相对密度是否为 1.6338。若不是此数，则应加酸或蒸馏水调至所规定的相对密度。

2.8.1.2 测定

精确称取 1 g（称准至 0.0001 g）试料，用定性滤纸包好，用线扎住，放入索氏抽提器中用苯醇混合液在沸水中抽提 6 h（同时另取试料测定水分），然后将试料取出风干。

解开滤纸包，将风干试料小心移入 250 ml 具有磨口玻璃塞的锥形瓶（或具有玻璃塞的称量瓶中）中，加入 15 ml 预先调节温度为 12～15 ℃的 72%的硫酸，摇荡 1 min，使试料完全被酸所浸渍，然后将其置于 18～20 ℃的水浴槽中并在此温度下保持一定时间（木材保温 2 h，非木材保温 2.5 h），在保温过程中，要不时加以摇荡。

到规定时间后，将试料用蒸馏水洗至 1 L 的锥形瓶中，并稀释酸的浓度为 3%，所加蒸馏水，包括冲洗水在内，总计为 560 ml。

在锥形瓶上装上回流冷凝器，煮沸 4 h（或不加冷凝器，通过不断补充热水的方法保持酸液体积不变），加热完毕，静置，使不溶物沉淀下来，然后用预先恒重过的 $1G_3$ 或 $1G_4$ 玻璃滤器中过滤，再用热蒸馏水洗涤残渣，直至洗液无酸性为止（洗液用 10%的氯化钡液试之不显浑浊），吸干滤液，取出滤器，并用蒸馏水洗净滤器外部，将滤器及残渣置入烘箱，在（105±3)℃下烘干至恒重，即得木素。或者用较紧密的滤纸过滤木素残渣，用热的蒸馏水洗至滤液用 10%氯化钡溶液试之不显浑浊，并用 pH 试纸检查滤纸边缘不呈酸性为止。然后将滤纸连同残渣一同移入称量瓶中，在烘箱内于（105±3)℃下烘干至恒重，即得木素，所用滤纸应预先用 2%的硫酸溶液洗涤 3～4 次，再用热蒸馏水洗涤至不显酸性，然后烘干至恒重备用。

若为草类原料，尚需测定木素中所含的灰分，为此，可将烘干至恒重后的带有残渣的滤器置入一较大的瓷坩埚中，一并移入高温炉内，徐徐升温，在不超过（575±25)℃的温度下灼

烧，至残渣全部炭化并达恒重为止。而且这之前，应先将空的玻璃滤器放入一较大的瓷坩埚中，于高温炉内在同样的温度下灼烧至恒重。记录此两个恒重数字。若用滤纸过滤残渣时，可将烘干恒重后的带有残渣的滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，先于较低的温度下灼烧至滤纸全部炭化，再置入高温炉中，在不超过（575±25)℃的温度下灼烧至灰渣全部灰化并达恒重为止。

2.8.1.3 结果计算

$$\text{木材原料木素含量}=\frac{G_1}{G}\times 100\%$$

$$\text{草类原料木素含量}=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100\%$$

式中 G——绝干试料质量，g；

G_1——烘干后木素残渣质量，g；

G_2——灼烧后灰渣质量，g。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字取至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过0.20%。

2.8.1.4 注意事项

① 用72%硫酸处理试料时，必须严格控制水解温度、浓度和时间，否则会产生较大的误差。特别是对半纤维素含量较高的木材原料更应注意。

② 用3%的硫酸处理试料时，刚要沸腾时溶液易冲出，因此沸腾刚开始时不要加冷凝器，到几分钟后再加冷凝器。

③ 木素残渣过滤较困难，过滤之前一定要澄清好，先过滤澄清液，后转移残渣，洗涤要用热水。

2.8.2 80%硫酸法测非木材原料中的木素

用克拉逊方法测定原料中的木素时，由于在测定过程中有少量木素溶于酸液中，使产率偏低。因此，其所得到的结果不能代表原料中的全部木素，而为酸不溶木素。非木材纤维原料其酸溶木素比木材高，因此测定误差更大。近年国外对非木材纤维原料的木素测定提出修改方法，推荐用80%的硫酸溶液，在温度5 ℃下处理试料2 h，然后再在3%硫酸溶液中水解1 h。其结果，由于温度过低、时间短，水解时溶解酸中的木素较少，因此较接近原料中总的木素含量。这种方法，酸作用的时间比克拉逊方法作用的时间缩短了一半多，因此大大加快了分析速度。

该方法所用仪器、操作手续计算与72%硫酸法完全相同，所不同之处在于反应条件上，按此方法进行木素测定，只需把72%硫酸法水解条件按表2-1换以80%硫酸法相应的条件即可，其他测定手续按72%硫酸法进行。

表2-1 酸处理条件比较

条件 / 方法	酸的用量	水浴温度	水解时间	3%酸液处理时间
80%硫酸法	20 ml	(5±0.1)℃	2 h	1 h
72%硫酸法	15 ml	18～20 ℃	2.5 h	4 h

注：1. 80%硫酸溶液的配制 取785 ml相对密度为1.84分析纯的硫酸，徐徐倾入200 ml蒸馏水。冷后，稀释至1000 ml，充分摇匀，调节酸液温度为20 ℃，然后倾此酸于量筒中，测定其相对密度是否为1.7272，如不为此数，则应加硫酸或蒸馏水调节至所规定的相对密度。

2. 方法参考TAPPI，1971.54.NO11。

2.8.3 紫外分光光度法测定木素

造纸纤维原料及纸浆含量的测定，目前所采用的传统的硫酸法，其操作手续繁琐，而且在酸水解碳水化合物过程中有少量木素溶解于酸液中，因而其分析结果不能代表实际中的木素含量。而紫外分光光度法则能准确而迅速的对木素进行定量分析，同 Klason 法相比，大大缩短了分析时间，其结果更能确切的反映木素的真实含量。紫外分光光度法不仅能测定原料或纸浆的总木素，而且还能测定酸溶木素的含量，下面分别予以介绍。

2.8.3.1 原理

根据光的吸收定律（朗伯-比尔定律），溶液的吸光度与溶液的浓度及液层的厚度的乘积成正比。

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=KcL$$

式中 A 吸光度；

I_0——入射光强度；

I——透射光强度；

K——吸收系数，L/(g·cm)；

L 比色槽厚度，cm；

c——浓度，g/L。

由于木素芳香族的特性，能强烈吸收紫外光线，在 280 nm 处有一个强的吸收峰（特征吸收），因此，可通过分光光度计测定木素溶液在 280 nm 处的吸收度值。根据原料的吸收系数 K，计算木素的含量。对紫外光的吸收度越大，则表示溶液含量越高。K 值可通过测定已知木素的含量的试料的吸光度而求之。

2.8.3.2 试剂

(1) 苯-醇抽提液。

(2) 溴乙酰 分析纯试剂。使用前蒸馏，水浴温度控制在 90 ℃左右，使用时用冰醋酸稀释成 25%的溶液（按体积计），注意当天使用当天配，在通风橱中进行。

(3) 2 mol/L 氢氧化钠溶液 用蒸馏水溶解氢氧化钠纯溶剂。

(4) 7.5 mol/L 盐酸羟胺 分析纯试剂，用蒸馏水配成。

(5) 冰醋酸 分析纯，经重新蒸馏后使用。

2.8.3.3 仪器

(1) 反应试管 直径 18 mm，长 160 mm 的带塞试管，塞上留有出气孔，也可以用不带塞、直径为 18 mm 左右的普通试管。

(2) 恒温水浴。

(3) 紫外分光光度计 波长 200～1000 nm，配有 1 cm 石英比色皿。

2.8.3.4 测定

(1) 准备 原料经粉碎，过筛，截取 40～60 目的组分，经苯醇液抽提后，于 65 ℃下在烘箱中烘干至恒重，保存在干燥器中。

取一定量的试料测定 Klason 木素和酸溶木素。

(2) 测定 称取一定量经苯醇抽提后的试样，于反应试管中加入 25%溴乙酰溶剂 10 ml，然后放进 (70±0.5)℃的恒温水浴中加热 30 min，每隔 10 min 左右轻轻摇动试管，使管内的反应物混合均匀，促使其充分溶解。30 min 后迅速取出（时间要准确）。放在 15 ℃

冷水浴中冷却，然后迅速移入预先放有 2 mol/L 氢氧化钠溶液 18 ml 和冷醋酸 50 ml 的 200 ml 的容量瓶中，用少量的冰醋酸洗涤试管，加入 1 ml 7.5 mol/L 的盐酸羟胺，还原反应过程中产生的溴和多溴化物，继续冷却，并用醋酸稀释至刻度，摇匀。取一定量的木素溶液用紫外分光光度计在波长 280 nm 处测定吸光度。同时做空白试验。

2.8.3.5 结果计算

木素的吸收系数 K 按下式计算：

$$K=\frac{A-A_0}{cL}$$

式中 A 试料测定时的吸收度；

A_0 空白测定时的吸收度；

c 木素的浓度，g/L；

L——比色槽厚度，cm。

$L=1$ cm 时

$$K=\frac{A-A_0}{c}$$

试料木素的含量按下式计算：

$$\text{木素含量}=\frac{(A-A_0)V}{KW}\times 100\%$$

式中 W—— 试料质量，g；

V —溶液的体积，L；

A、A_0、K——同上公式。

实验结果取至小数点后一位。

2.8.4 原料酸溶木素的测定

在用 72%硫酸测定原料的 Klason 木素时，有少量木素溶解在溶液中。

称此溶解的木素为酸溶木素，其量随原料之不同而异，针叶木中酸溶木素很少，约为 0.2%～0.5%；阔叶木和草类原料则较高为 2%～6%。

用紫外分光光度法测定酸溶木素，在波长 205 nm 处呈现特征吸收，测定其吸光度，即可求得酸溶木素的含量。

2.8.4.1 测定

称取 1 g 无抽提物试料，制取 Klason 木素。将其滤液至于瓶中，用 3%硫酸溶液进行稀释，其稀释倍数，因原料之不同而使保证吸收值在 0.2～0.7 范围内，否则，应改变稀释倍数，一般针叶木稀释前后的体积比为 1∶2；阔叶木为 1∶1。

取一定量稀释好的试液于样品池内，用紫外分光光度计测量波长 205 nm 处的紫外光的吸收值。用 3%硫酸溶液做空白试验或参考。

2.8.4.2 结果计算

溶液中的木素含量（B）按下式计算：

$$B=\frac{A}{K}\times D(\text{g/1000 ml})$$

式中 A— 吸收值；

K——酸溶木素的吸收系数，L/(g·cm)，取 K 值为 110；

D -滤液的稀释因子。

$$D=\frac{V_D}{V_C}$$

式中 V_D——稀释后滤液的体积；

V_C——稀释前所取滤液的体积。

原料中酸溶木素的含量按下式计算：

$$\text{酸溶木素含量}=\frac{BV}{1000W}\times 100$$

式中 B——同上；

V 滤液总体积，ml；

W——试料绝干质量，g。

实验结果取至小数点后一位。

2.8.4.3 注意事项

① 紫外分光光度计为贵重的精密仪器，使用时要加倍小心，应严格按着规程操作。

② 石英样品池价昂，使用时应注意保护，要避免浓酸浸湿。

③ 乙酰溴性质不稳定，使用后注意密封。乙酰溴气味难闻，且具有强腐蚀性，应在通风橱内操作，操作时要带好手套，不要触及皮肤。

2.8.4.4 思考题

① 测定木素原料的意义何在？

② 72%硫酸法测定木素的机理是什么？

③ Klason 木素何以不能表示原料中的总木素？

① 测定 Klason 木素时酸水解时间为什么草类原料要比木材原料要长一些？

⑤ 测定木素时何以要采用无抽提物试料？

⑥ 紫外分光光度法测定酸溶木素和总木素的机理是什么？

2.9 造纸原料果胶含量的测定

2.9.1 原理

用草酸铵溶液抽出原料中的果胶物质，再加入含有盐酸的乙醇，使果胶从抽出液中分出。然后用氢氧化铵溶解所得的果胶物质，再加入氢氧化钠使所有果胶物质皆被水解，变成可溶性的果胶酸盐。最后用氯化钙沉淀得果胶酸钙。根据果胶酸钙含量的多少，以确定果胶物质含量。

2.9.2 试剂

① 苯醇混合液。量取 33 体积的乙醇和 67 体积的苯混合而成。

② 1%草酸铵溶液。称取 5 g 草酸铵溶于水中，再加水稀释至 500 ml。

③ 0.5%草酸铵溶液。称取 2.5 g 草酸铵溶于水中，再加水稀释至 500 ml。

④ 氢氧化铵。

⑤ 含有盐酸的乙醇溶液。量取 1000 ml 乙醇，加入 11 ml 盐酸（$\rho_{20}=1.19$ g/ml）混合均匀。

⑥ 含有盐酸的乙醇稀溶液。量取 1000 ml 乙醇，11 ml 盐酸（$\rho_{20}=1.19$ g/ml）及 250 ml 水，混合均匀。

⑦ 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液。称取 4 g 氢氧化钠溶于水中，再加水稀释至 1000 ml。

⑧ 1 mol/L 乙酸溶液。量取 29 ml 冰乙酸（99%～100%），加水稀释至 500 ml。

⑨ 1 mol/L 氯化钙溶液。称取 110 g 无水氯化钙溶于水中，再加水稀释至 1000 ml。

2.9.3 仪器

① 索氏抽提器。

② 500 ml 带回流冷凝器的锥形瓶。

2.9.4 试验步骤

精确称取 1 g（称准至 0.0001 g）试样（同时另称取试样测定水分），用定性滤纸包好，并用线扎住，放入抽提器中。加放适量苯醇混合液，置沸水浴上抽提 8 h。将试样取出风干，移入容量 500 ml 锥形瓶中，加入 100 ml 1%草酸铵溶液，装上回流冷凝器，放在沸水浴中加热 3 h，用倾泻法滤出抽出液，尽量保留残渣于锥形瓶中，勿使流入滤纸，再加 100 ml 0.5%草酸铵溶液于锥形瓶中装上回流冷凝器，重新置入沸水浴中，加热 3 h。用上次所用之滤纸，滤出抽出液。再用热水洗涤残渣及滤纸 3 次，合并两次所得滤液及洗液，于容量 500 ml 烧杯中，置水浴上蒸浓至约为 70～80 ml，移入 100 ml 容量瓶，加水至刻度摇匀。移取 25 ml 此溶液于 500 ml 烧杯中，然后在不断搅拌下，徐徐加入 90 ml 含有盐酸的乙醇溶液。静置过夜，过滤。用洗液洗涤沉淀出的果胶物质，至洗液不含草酸盐为止（移取 1 ml 洗液于试管中，加入 1 ml 含有少量乙酸钠的氯化钙溶液，如不显浑浊，则表示不含草酸盐）。

注：如果原料果胶含量高，称样量可减少至 0.2 g。

倾 50 ml 热氢氧化铵溶液（50 ml 沸水与 1 ml $\rho_{20}=0.90$ g/ml 氢氧化铵混合而成）于滤纸上，放入另一小烧杯中，加入 25 ml 稀氢氧化铵溶液（100 ml 水中含有数滴 $\rho_{20}=0.90$ g/ml 的氢氧化铵），煮沸数分钟，过滤后再倾少量热水于盛有滤纸的烧杯中，煮沸数分钟，过滤。如此重复 2～3 次。集所有滤液于原进行沉淀的烧杯中，加入 100 ml 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液，用玻璃棒搅匀，静置 12 h。

加入 50 ml 1 mol/L 乙酸溶液，搅匀静置 5 min 后，加入 50 ml 1 mol/L 氯化钙溶液，搅匀，静置 1h 后，煮沸 5 min。趁热时滤经已恒重的滤纸，以热水洗涤至洗涤水不含氯化物。然后将带有沉淀的滤纸，置入扁形称量瓶中，移入烘箱，于（105±3)℃下烘干至恒重。

2.9.5 结果计算

原料中果胶含量 X，按下式计算结果：

$$X=\frac{(G_1-G)}{25W}\times 100\%$$

式中 G—— 已恒重滤纸质量，g；

G_1—— 烘至恒重后滤纸连同残渣质量，g；

W—— 绝干试样质量，g。

取两次测定结果的算术平均值，精确到第二位小数，两次测定值间误差不应超过 0.10%。

2.10 植物纤维原料的显微镜观察及测定

用于造纸的纤维原料很多，不同的纤维原料，除了其化学组成有别外，其生物结构和纤维形态亦有很大的差别。这些对制浆造纸生产影响很大，因此，在使用原料之前，需先对其进行显微镜观察和测定，以了解原料的生物结构和形态特点，从而对其使用价值做出客观的

鉴定，以便更科学、更合理地用于造纸生产。

2.10.1 植物纤维原料生物结构的观察

2.10.1.1 原料的切片及制作

(1) 取样　从纤维原料上取代表性的试样（木料取 1 cm 见方，禾草取适宜的一小段）。

(2) 排气和软化　将试样放在水中煮沸 20～30 min 后，取出浸入冷水中浸泡 40～60 min，如此煮沸浸泡反复多次，即可排除空气软化。若不软化，再加软化剂浸泡数日，其时间随材质的硬度而异。常用的软化剂为酒精和甘油各半的混合液，对于较硬的试样可采用 10%～30%的氢氟酸水溶液作软化剂。软化的标准是用剃刀切制成片即可。

(3) 切片　软化后的试样，徒手用剃刀或在切片机上进行切片。对于质软的原料如龙须草等，则需采用蜡铸切片法，通过浸蜡、铸蜡等方法将试料埋于石蜡柱内，然后再切片。切片厚度为 10 μm 左右，选择满意的切片放在培养皿中，用二甲苯及不同浓度的酒精进行脱蜡。

(4) 染色　为了便于观察，需将切片进行染色，根据不同的试样采取不同的染料。针叶木等试料常用番红溶液染色（番红溶液的配方为：番红 1 g；苯胺水溶液——80 ml 蒸馏水和 3 ml 苯胺的混合溶液；95%酒精 10 ml）。竹类等原料多采用番红溶液及孔雀绿二重染色。

(5) 脱水　将染色的片子用 20%、40%、60%、80%、90%、95%、100%酒精逐渐脱水，脱水时间根据酒精的浓度的增加而减少，最初为 30 min，最后为 3～5 min。

(6) 透明　采用二甲苯透明，一般需处理 5～10 min 即可。若不透明需再用 100%酒精进行处理，直至置二甲苯中呈透明为止。

(7) 封藏　将已透明的切片置于载玻片中央，保持少量的二甲苯，以防过干使空气进入。

滴一滴加拿大胶（或光学树胶）于切片，然后盖上盖玻片用镊子轻轻压平，贴好标签，将其置于无灰尘处干燥后即为永久片，供观察之。

2.10.1.2 原料生物结构观察

分别取针叶木、阔叶木及禾本科植物的切片用显微镜观察横切面、纵切面、弦切面的特点，并绘图记录观察结果，其观察内容如下。

(1) 针叶木

横切面　春、秋材管胞，木射线，年轮等。

经切面　春秋材管胞及管胞上的纹孔，木射线薄壁细胞及木射线与管胞连接处的交叉纹孔等。

弦切面　管胞木射线（单列或多列）、树脂道等。

(2) 阔叶木

横切面　木纤维、导管、木射线、年轮等。

经切面　木纤维、导管及导管相接处的切口。

(3) 禾草秆

横切面　表皮层、维管束的结构及其分布，薄壁细胞等。

2.10.1.3 思考题

① 针叶木、阔叶木、和禾草的生物结构有哪些主要特点？

② 春材和秋材、边材和心材、春材管胞（或纤维）与秋材管胞（或纤维）有何区别？

2.10.2 植物纤维的形态观察

2.10.2.1 试剂

赫兹别格染色剂（赫氏染色剂）是碘染色剂的一种，由甲乙两种溶液混合而成。

（1）配制 甲液，即饱和氯化锌溶液：取 20 g 氯化锌溶于 10 ml 蒸馏水中。乙液，取 2.1 g 碘化钾与 0.1 g 碘溶于 5 ml 蒸馏水中。

（2）测试 待两种溶液冷却后，在不断搅拌下将乙液滴加入甲液中，将配制的混合液在暗处放置一昼夜，倾出一部分清液加碘一小片，贮于棕色瓶中放置暗处保存两日后备用。

用已知破布浆纤维、化学木浆纤维与机械浆纤维染色来检查所制成的试剂性能，如未能获得所需的反应颜色，可按下法校正溶液。如机械木浆呈色太浅时，可往溶液中加几滴碘液；如化学木浆色泽过深或破布浆呈蓝色时，则加水稀释溶液。

2.10.2.2 仪器

普通光学显微镜（或投影仪）。

2.10.2.3 纤维试料的准备及观察

（1）纤维原料的分离 用化学试剂处理原料，溶去胞间层物质，使纤维解离出来，以便观察。

① 一般生产用的蒸煮方法。酸碱法皆可用，分离条件应比通常生产条件缓和些，以免破坏纤维的固有形态。原料经蒸煮成浆后，洗涤干净，备用。

② 硝酸-氯酸钾分离法。将欲分离的原料切成火材杆大小（长约 1 cm）置于小烧杯中蒸煮半小时，使之软化。弃去水，加浓硝酸（市售浓硝酸再加一份水配制而成），适量，以刚盖过原料为度，然后加一小撮氯酸钾，置于水浴（或沙浴）上，在温度为 65 ℃左右的情况下加热，直到有气泡发生为止。反应的速度可由氯酸钾的添加量来控制，离析操作直到试样变白即可。取出烧杯，倒掉酸液，用水洗至无酸性后观察。

（2）纤维原料的染色 在观察纤维之前，常对纤维进行染色，使之更易于观察和分辨。而且，有的染色剂对不同处理和不同处理程度制得的纤维呈现不同的颜色反应。因此，借助于染色除了有利于鉴别纤维的种类外，还能分辨出纸浆的种类和浆料的蒸解程度。

鉴定纤维的染色剂种类很多，一般需要的为赫氏染色剂。它是由碘和氯化锌调配成的。对纤维的染色反应是基于半纤维素对碘有亲和力，而氯化锌又能增进半纤维素的水化作用，因而更增加了碘被吸收的作用，所以赫氏染色剂能使化学浆呈现蓝色。而对一般含木素多的浆，如机械浆、半料浆等，由于木素不容易吸收碘并阻碍氯化锌对半纤维素的润涨，因而呈现黄色。而比较纯的浆，如棉浆、漂白亚麻浆等则显酒红色（见表 2-2）。

表 2-2 赫氏染色剂对各种纤维的显色反映

种　　类	呈　色
破布棉浆（棉花）	酒红色
韧皮纤维类（亚麻、大麻）	暗酒红色
化学浆纤维类（针叶木、阔叶木、芦苇、蔗渣、稻草、麦草、高粱秆、龙须草）	蓝紫色
机械木浆	鲜黄色
预热木片磨木浆纤维	黄绿色
化学半料浆	黄绿色

（3）纤维形态观察 用解剖针从分离的纤维试料中取少许浆料，放入试管中，加约 1/3

的水。

用大拇指堵住试管口，剧烈摇动之，至全部解离成单根纤维．内容物成为均一体为止，把浆和水一起倒在40目铜网杯子上，待水漏完后，从不同的地方用解剖针取少量的纤维．移至载玻片一角。载玻片应事先用干的布擦干净，放在一张白纸上或专门的台板上。

用滤纸片小心的将载玻片上的浆料中的水尽量吸干，然后在载玻片的中间滴放赫氏染色剂，马上将已吸干的浆料用解剖针挑少量到染色剂中，仔细地将已染色的浆用一对解剖针解离成单根纤维，盖上一擦干净的盖玻片，为避免试料中有气泡产生，上盖玻片时要从侧面逐渐盖上去，然后用滤纸条吸去过剩而被挤出的染色剂。

制备的玻片，试料应均匀分布，不准有浆块以及空气泡存在。

将玻片固定在显微镜之载物台上，调节好焦距，采用100倍的放大倍数进行观察（如欲研究纤维的某种特征或局部构造情况，则需要较高的倍数）。将所观察到的不同原料的纤维形态特征绘成形象图。并注明各种细胞的名称、具有的特征及呈色情况。

2.10.2.4　注意事项

① 显微镜为精密光学仪器，装卸镜头时要小心，勿要掉在地上摔坏。

② 调节焦距物镜要从最低位置往上调，不要从上往下调，以免碰坏镜头。

③ 制片时不要取料太多，放置盖玻片时，应倾斜放下，不应有气泡。

2.10.2.5　思考题

① 鉴别不同纤维原料的依据是什么？

② 试述针叶木、阔叶木、草类原料、棉麻和机械纤维浆的纤维形态特点。

③ 赫氏染色剂如何调节和使用？

④ 制片应注意什么问题？

⑤ 显微镜的主要结构特点是怎样的？操作应注意什么问题？

2.10.3　植物纤维原料的纤维测定

原料纤维的测定，包括纤维长度、宽度、粗度、壁厚、壁腔比和纤维长宽度分布频率及筛分等，这些指标代表原料纤维的特征，是造纸原料合理利用的重要参数。

2.10.3.1　纤维长宽度的测定

（1）仪器

① 普通光学显微镜（或投影仪）。

② 目镜测微计。

③ 物镜测微计。

④ 量图表。

（2）测定

① 纤维原料的分离。见2.10.2.3

② 纤维玻片的制备。将分离好的纤维试样置于试管中，加少量水用力振荡，使纤维充分分散，然后加水稀释成0.5%浓度的悬浮液，用吸液管吸取数滴置于载玻片上，用解剖针使纤维分布均匀，于烘箱或红外线下蒸发至干，然后用赫氏染色剂染色，盖上盖玻片，用滤纸吸去过剩的染色剂，备用。为简化手续，纤维玻片的制备亦可按2.10.2.3中介绍的方法进行。

③ 目镜测微计的标定。测定前，需要先对目镜测微计进行标定，求其每一刻度相当的数值，其方法如下。将目镜测微计旋入目镜筒中，将物镜测微计放于载物台上，对正焦点，

可以看到两个标尺：一个在物镜测微计上，一个在目镜测微计上。移动载物台及目镜，使两个刻度重合，记下相当于物镜测微计刻度的目镜测微计的刻度数值。例如，目镜测微计的刻度的50格与物镜测微计的80格相等，已知物镜测微计的每刻度为10 μm，故目镜测微计每一刻度相当数值（刻度值）为：

$$80\times10\ \mu m/50=16\ \mu m$$

注：必须注意！目镜测微计的刻度值与镜筒的长度、显微镜的放大倍数有关。因此每当这些条件改变时，则应重新标定目镜测微计的刻度值。

① 纤维长宽度的测定。在测量纤维的长宽度时，把物镜测微计取下，换以制好的玻片（玻片的制备同前），采用100倍放大倍数测定长度，400倍测定宽度，当目镜测微计的刻度与被测的纤维重合时，即可读出纤维所占的刻度数，将此数值乘以刻度值，即得纤维的大小。

假如所测得的纤维长度超过测微计的刻度，则可先量纤维之一段的长度，即从纤维的一端开始到纤维上某一有特征的地方，然后再移动玻片或目镜测微计，自这一特征点开始，量下一段的长度，两者之和即为纤维总长度。

由于植物纤维的长短、宽窄不均匀，一般测量至少每次200～300根，甚至更多，方能得到较为准确的结果。

纤维的长宽度也可在纤维投影仪上测量，将纤维的投像投影在屏幕上，用量图表测量纤维的长度，测量时将表的滚轮从纤维的一端开始沿着纤维影像滚动至另一端为止，纤维长度便在表上记录下来，加以换算即得纤维的实际长度，宽度可由屏幕上的测微尺直接测量，再加以换算可得，测量要求和结果计算与普通显微镜相同，这种方法的优点是便于观察和测量较快。

（3）结果计算　目镜测微计的刻度值乘以所量得纤维长度所占的刻度数，即得纤维的实际长度。例如，在上述显微镜上当纤维长度占目镜测微计的125个刻度时，纤维长度即为$16\times125=2000\ \mu m$，即为2 mm（纤维宽度的计算方法相同）。

以上所得的纤维平均宽度除以所得的纤维平均长度，所得到的商即为此纤维的长宽比。

报告结果以所得到的纤维长宽度的最大值、最小值、平均值以及长宽比表示。

注：物镜测微计为一载物片。其中有一个长为1 mm分100格的刻度，其每一刻度等于0.01 mm或10 μm。目镜测微计为一块镶在目镜测微计上的圆形玻璃，其中有一个分为50或100的刻度尺。

2.10.3.2　纤维长宽度的分布频率的测定

由于植物纤维原料的长宽度分布很不均匀，仅用简单的数学平均值表示显然不能反映出长宽度的分布全面情况，而将纤维的平均长度和长宽分布频率联合表示，则能较好的反映出原料纤维中纤维长宽度的全面情况。

纤维长宽度的分布频率的定义：在测定纤维的长宽度时，将纤维按其长度（或宽度）的大小划分不同的级分，测定在每个长度（或宽度）级分内的纤维数据对测定的纤维总根数的百分比，即为纤维长度（或宽度）的分布频率。如以n表示纤维长度宽度级分的纤维根数，N表示纤维各级分的总根数。则

$$纤维长度宽度分布频率=\frac{n}{N}\times100\%$$

（1）仪器　普通光学纤维镜（或投影仪）

（2）测量及计算　按2.10.3.1进行显微分离并制片。在显微镜（或投影仪）上测定纤

维的长度、长度按<0.5 mm、0.5～1.0 mm、1.0～1.5 mm、1.5～2.0 mm、2.0～2.5 mm…不同级分范围分别记录纤维的根数。宽度按<5 μm、5～10 μm、10～15 μm、15～20 μm、20～25 μm…不同级分分别记录纤维根数，并测量的总根数在200根以上。然后按上式计算出纤维长度（或宽度）的分布频率（%）。

（3）纤维频率分布绘图的绘制　以横坐标表示纤维长度或宽度的级分范围；以纵坐标表示纤维长度或宽度的分布百分数。将各级分纤维的根数对纤维的总根数的比值划在坐标内，即得纤维的长宽（或宽度）分布频率。

从分布频率图可以了解不同长度（或宽度）的纤维在原料中所占的比例。从而为合理的选用原料提供依据。

2.10.3.3　纤维胞壁、胞腔和壁腔比的测定

纤维的细胞壁、胞腔大小和壁腔比值对成纸性能影响很大。一般认为，壁薄腔大（壁腔比小）的纤维，柔软性好，利于纤维交织，成纸强度较大；而壁厚腔小（壁腔比大）纤维，较为挺硬，纤维交织性能差，影响成纸强度。因此测定纤维的壁厚，胞腔和壁腔比，对造纸工业合理的使用纤维是十分有益的。

（1）原料的切片机制片操作　见2.10.1

（2）测定方法　将制备好的试片置于显微镜（纤维投影仪）上，采用500左右的放大倍数，借助于目镜测微尺进行测量，选择20个有代表性的视野，测量每根纤维的壁厚及胞腔直径。结果以所测量纤维的最大值和最小值以及平均值表示，并计算壁腔比。

$$胞腔比=2\times壁厚/胞腔径$$

2.10.3.4　纤维粗度的测定

纤维粗度系指100 m长纤维的质量，单位为mg。

纤维粗度和纤维长度一样是纸浆的重要性质之一，它不仅影响纸浆的耐破和抗张强度，而且影响纸页的紧度和印刷性能。

纸浆纤维比较纤细或细小纤维含量多，纤维的粗度值较小，接近10左右，但对某些纸浆的纤维而言，此项指标又可高达30。这主要与纤维细胞腔的大小，细胞壁的厚度、密度，纤维直径等因素有关。如果细胞壁绝大部分呈现纤维素的结晶状态，密度可达1.56 g/cm³，但如果纤维和细胞为多孔状的，密度则能低至1 g/cm³。表2-3为各种纤维的粗度值。

表2-3　各种纤维的粗度

纸浆种类	粗度值（mg/100 m）	纸浆种类	粗度值（mg/100 m）
漂白阔叶木硫酸盐浆	10.5	未漂亚硫酸盐浆（全部浆样）	19.5
草类纤维	11.5	未漂亚硫酸盐浆、筛分11目以上组分	22.0
未漂云杉亚硫酸盐浆	19.1	未漂亚硫酸盐浆、筛分14-28组分	17.1
漂白云杉磨木浆	28.3	未漂亚硫酸盐浆、筛分28,48组分	14.6
杨木磨木浆	23.5	未漂亚硫酸盐浆、筛分48,100组分	12.3

（1）测定方法

① 称取10 g试样，用100目筛网筛15 min。取留于筛网的浆料，测定水分的含量。筛分所称取的试料量，取决于筛分仪的型号，但筛分浆浓以不大于0.15%为宜。

② 准确称取200 mg留于100目筛网上的浆料，用铬黑T或氯唑黑染色剂染色，浆料放入100 ml小烧杯中，加入2%染色剂40 ml，置于沸水浴中，搅拌10 min，以便纤维着色。

③ 取1G₄砂芯玻璃滤器，过滤上述已染色的浆料（不要用真空吸滤）。

④ 分数次加水至滤器，将纤维转移至1号桶．加水总量10 L搅匀，从1号桶取1 L浆液，在2号桶加水，调整总体积为10 L。

从2号桶取1 L浆料、抄片。重复抄片两张。

抄片时，在抄片器铜网上铺一层尼龙绸布使纤维沉淀在绸布上。注意抄片要均匀。

⑤ 将纤维转移至塑料或赛璐玢薄膜上，放在空气中干燥。

注：取少许加拿大树脂与二甲苯混合均匀再将上述树脂均匀的涂抹在透明塑料薄膜上，取下抄片器上的尼龙绸布，平铺于几层滤纸上脱水，使塑料薄膜涂有树脂的一面朝下贴于带有纤维的尼龙绸布上、压平，轻轻取下塑料薄膜，纤维即转移到薄膜上。

⑥ 选取三张纤维分布均匀的薄膜制幻灯片，用幻灯机投影到屏幕上直接测量，或投影到纸上用铅笔描绘后测量即可，采用量图表（测图轮）测量纤维长度并计算投影系数（放大倍数）。

（2）结果计算

$$C=\frac{200(1-W)}{10\times 10}$$

$$d=C\times\frac{3f}{F}$$

式中 d——在三张幻灯片上的纤维绝干质量，mg；

C——在塑料薄膜上的纤维绝干质量，mg；

F——塑料薄膜上总面积，cm^2；

f·---每张幻灯片的面积，cm^2；

W——筛分后试料水分含量，%。

$$d_g=\frac{d}{L}\times 100$$

式中 d_g——纤维粗度，mg/100 m；

L——三张幻灯片上的纤维总长度，m。

计算结果要求到小数点后一位。

2.10.4 显微镜

2.10.4.1 显微镜的结构

现代显微镜有各种形式的结构．但主要有镜架系统和光学系统两大部分组成，其结构如图2-3所示。

（1）镜架系统 由镜座、镜壁、载物台、转换器、镜筒、粗调节和细调解等组成。

镜座用以稳定整架显微镜，镜壁也称镜柱，多成弓形，镜座和镜壁间有一倾斜关节相连，使显微镜前后移动以得一定的斜度，便于观察。

载物台安装在接近镜壁的下方，载物台上有一对弹簧片夹，可以固定放置标本的玻片。高倍显微镜的载物台上，在两个相互垂直的方向，装上一个可以自由移动的十字动台，十字动台上，装有游标尺可以前后左右移动，以便系统的检查标本，在重复检查时，可以按照记下来的标尺数字，从新检查自己认为需要的部位。

镜筒是一个直立的空心圆筒，顶端可以安装目镜，镜筒的移动是利用两种螺旋来调节．镜筒两侧的粗调节（粗螺旋），可使镜筒上下升降有较大的距离，在粗调节的后侧有细调节（细螺旋），它控制镜筒的微细移输，通常细调节转动一圈，镜筒移动0.1 mm，粗细调节均用以在观察时调节焦距，以寻找清晰的物像。

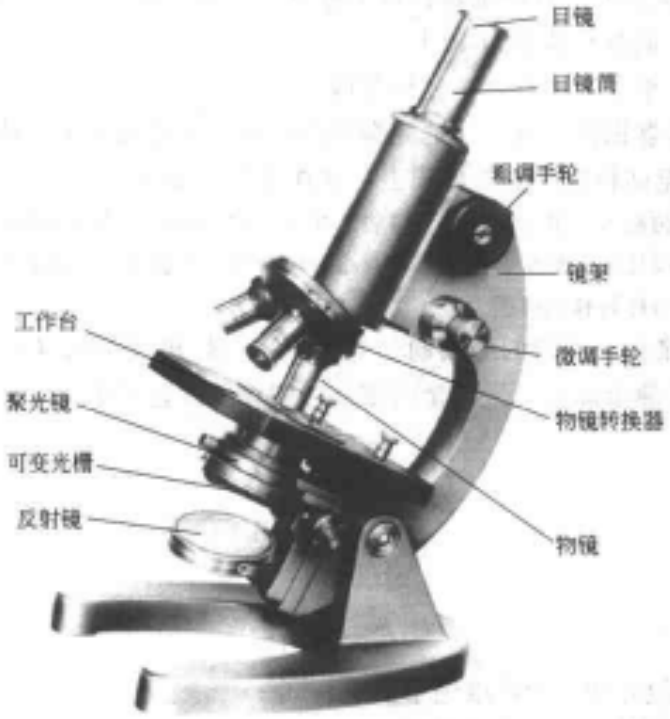


图 2-3　普通显微镜

转换器装在镜筒的下方，用以安装物镜，转换器上可以安装 3～4 个接物镜，检验时可以选择使用。

（2）光学系统　由接目镜、接物镜、集光器和反光镜等组成。

反光镜是一个具有两面的镜子，镜的一面是平的，可在白天光线和放大倍数比较小的时候使用。镜的另一面是凸凹不平的，适合于在人工光线中或白天光线中放大倍数比较大的时候使用。

反光镜的作用是将照射在它上面的光线反射到光器上面照明标本。

集光器是有几个透镜组成，它可以将反光镜所反射的光聚集成束，照射到标本再投影到接物镜中，集光器的下面有装有可以收缩的虹采光圈，借以调节光线的强弱。

如果标本没有染色或在较低的放大倍数下进行观察时，集光器的虹采光圈应半开，使光线进入量小而光线弱；如果标本染色或使用高倍数接物镜时，应将虹采光圈全部开放，使大量的光线进入显微镜中。

接物镜是显微镜最重要最精巧的部件，是由透镜系统组成，其透镜数目最多可达 10 块，它的作用是放大目的物，并显出实际放大的倒转形象。接物镜具有一定的放大率和一定的焦距，放大率的大小依焦距的不同而异，焦距愈短，即透镜的曲度愈大。接物镜的放大倍数都刻在镜头上，如 8×、40×、90×等，该镜头可以放大 8 倍、40 倍、90 倍。

接目镜是用长短不同的圆筒制成，筒的上端有接目透镜，下端有集合透镜（或称聚光透镜），具有放大作用。在接物镜的两块透镜之间，有一中空轮，称遮光圈，可以减少周边的光线，以防产生偏差。遮光圈也是支撑接目镜测微尺的装置。

接目镜的放大倍数刻在接目镜上，如 7×、10×、15×等，显微镜的总放大倍数等于其接物镜和接目镜的放大倍数的乘积。例如在使用显微镜时，采用接目镜的放大倍数为 10×，接物镜的放大倍数为 40×，则显微镜的总放大倍数为 10×40＝400 倍。

2.10.4.2　显微镜的使用方法

显微镜是一种精密的光学仪器，使用时必须小心谨慎。

将显微镜从镜箱中取出，放在光源适宜的桌子上，用绢布轻轻地擦拭，除去灰尘。

选择适宜倍数的接目镜和接物镜，小心将物镜装上转换器时，必须用左手手指持镜头，用右手按螺纹方向拧上，防止镜头摔坏。

显微镜在观察前要先进行采光，使显微镜的位置放好后，拨动反光镜和调整光圈，以获得柔和均匀的光线。采光不宜采用直射的阳光，采光调好后，便可将预先制备好的标本玻片放在载物台上进行观察。观察时先将镜筒旋下，接近标本的盖玻片再旋转粗调节将镜筒慢慢升起。从镜筒中观察，调节好焦点，如模糊不清，可旋动细调，调节至清晰为止。

在观察过程中，千万不要让接物镜压在盖玻片上，否则镜头和玻片相碰，很容易损坏玻片，甚至是镜头的头镜损坏。擦拭镜头不能直接用手抹，也不能用粗糙的纸张或布来擦拭，只能用特制的擦镜头纸来擦拭。

观察完毕后，应把镜头取出，放入专门安置的地方，以防灰尘污染。然后放下镜筒，整理显微镜，收藏入镜箱内。显微镜必须放在干燥和不受阳光直射的地方，镜箱也应定期更换干燥剂。

第 3 章　化学纸浆浆板的分析

纸浆为纸的半成品，它的好坏对纸张的质量有着重要的作用。所以纸浆的化学分析，对于控制生产和确定成品质量有着重要的作用。如根据纸浆的 α-纤维素的多少，就可以确定它是否适合于制造像证券纸、地图纸等高级纸张以及是否适合于作黏胶纤维使用。测定纸张的铜价，就可以知道纸张中的纤维细胞受损失贬值的程度，从而确定其适用范围和在生产中该采取的措施。

化学纸浆分析项目，一般有水分、灰分、α-纤维素、木素和多戊糖。有些比较高级的漂白浆，还需要测定黏度、铜价，电器绝缘用纸的浆料，还要测定灰分中的铜、铁等金属离子以及二氧化硅、氯化物及硫酸根等。

3.1　纸浆试料的采取及其制备

分析用的试料，必须能代表同一时间的全部产品，因此，就需按照规定的方法先采取平均试料，在从平均试料中取出分析用的试料。成件或成卷供应的化学浆平均试料的采取方法如下。

① 以一个合同所规定的交货同一品牌号和同一等级的商品化学浆的数量为一批，但不超过 30 t。

② 供化学加工的试料的纸浆，试料的采取应以相同的蒸煮或漂白条件生产的产品为一批。

③ 采取试料前，应该对该批产品进行外部检查，以确定其包装情况、保管条件以及该批产品的等级和牌号是否一致。

④ 整批商品中包装单位的采取

a. 将整批商品中的包装单位依次编号，从中取出编号不相邻近为包装单位。

b. 所采取的包装单位的数量为该批产品包装单位总数量的 3%，但不少于 3 个包装单位。

采取供测定水分的试料时，若各个试料的水分的最大值和最小值之差超过测得的平均值的 20% 时，应采取双倍数量的包装单位取料。

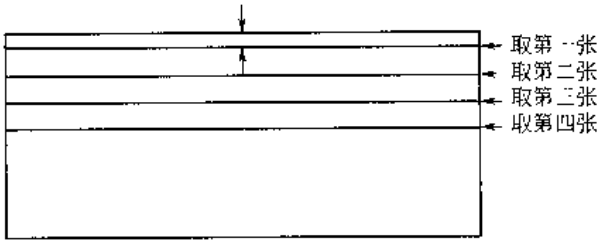


图 3-1　浆板取样法

⑤ 包装单位中平均试料的采取。从取出的包装单位中按下述方法采取 4 张纸板（见图 3-1）。第一张从包装单位的上部或下部 10 mm 处抽取。第二张从包装单位的中部抽取。第三张和第四张从包装单位的上部（或下部）距中部 1/3 和 2/3 处抽取。

从卷筒纸浆板中取料时，先沿轴向将卷筒切开，摊平后再按上述方法采取。

将取出的平均试料沿对角线切取宽 30 mm 和 60 mm 的小条，宽 30 mm 的小条供测水分用，采料后，立即置于干燥洁净的玻璃瓶中，用塞子塞紧。宽 60 mm 的小条供化学分析用，处理如下。

a. 将浆板撕碎，用水浸泡约 4 h，在湿浆解离器（或其他分散设备）中加水分散成纤维

状（不得留有浆块或纤维束）。然后用盖有洁净白布的铜网在手抄纸器（或其他成型设备）上抄成定量约 40 g/m²的浆片，不必挤压，连同白布一起风干。最后将浆片从白布上取下撕成 5 mm×5 mm 的小块，置于干燥的玻璃塞中，用塞子塞紧，放置过夜，使试料水分达到平衡，供 α-纤维素、铜价和黏度等的分析用。

b. 将浆板送入粉碎机粉碎，置于干燥洁净的玻璃瓶中，用塞子塞紧，放置过夜，使试料水分达到平衡，供铜、铁、氯化物、硫酸根等无机盐类以及各种抽出物等的分析用。

其余的部分浆板供测定尘埃用。

分析木素、多戊糖时，同上处理即可。

3.2 纸和纸板水分的测定

水分是指纸或纸板在规定的烘干温度下，烘至恒重时所减少的质量与试样原质量之比，以百分数表示。

3.2.1 试验步骤

将试样放入已烘干至恒重的容器中，打开容器的盖子，连盖一起放入(105±3)℃的烘箱中烘干，试样也可以从容器内取出来摊开烘，容器和盖也在同一烘箱中烘干。当烘干结束后，应在烘箱内将容器盖好。如摊开烘，应将纸条放回容器中盖好。移入干燥器中，冷却 30 min，称重，重复上述操作，直至两次称量相差不大于原试样重的 0.2%时，即可认为达到恒重。

3.2.2 结果计算

水分 X 按下式计算：

$$X=\frac{G_1-G_2}{G_1}\times 100\%$$

式中 G_1——烘干前试样质量，g；

G_2—— 烘干后试样质量，g。

测试结果准确至 0.2%。

注：测定化学分析试样的水分时，称取撕成小块的试样 5 g（称准至 0.001 g），放在已恒重的称量瓶（或铝盒）中，(105±3)℃进行烘干测定，同时进行两次测定，取其算术平均值表示测定结果，两次测定值之间的误差，不得超过 0.2%。

3.3 纸和纸板灰分的测定

纸和纸板的灰分是指纸与纸板在规定的温度下进行灼烧后残渣的质量与原绝干试样质量之比，用百分数表示。

3.3.1 试验步骤

称取小块风干试样 2 g（低灰分的纸所称取的试样应使灼烧后残渣质量不小于 10 mg），准确至 0.0001 g（同时另称取试样测定水分）。将称过的试样置于预先灼烧至恒重的坩埚中，小心灼烧，使之炭化。然后移入高温炉内，在 575±25 ℃灼烧至无黑色碳素，取出坩埚，在干燥器内冷却后称量，直至恒重为止。

3.3.2 结果计算

灰分 X 按下式计算：

$$X=\frac{G_2-G_1}{W}\times 100\%$$

式中 G_1——灼烧后的坩埚质量，g；

G_2——灼烧后盛有灰渣的坩埚质量，g；

W——绝干试样质量，g。

用两次测定的算术平均值报告结果。各次测定的误差不大于平均值的5%。灰分百分数报告至三位有效数字，对于无灰纸报告至两位有效数字。

3.4 纸浆灰分的测定

纸浆灰分是指纸浆按规定的温度进行灼烧后残渣的质量与原绝干试样质量之比，用百分数表示。

3.4.1 试验步骤

称取按表3-1规定的试样（称准至0.0001g）于预先灼烧至恒重的坩埚中，（同时另称取试样测定水分），小心灼烧，使之炭化。然后将坩埚移入高温炉内，在（575±25）℃下灼烧至灰渣中无黑色碳素，取出坩埚，在干燥器内冷却后称量，直至恒重为止。

表3-1 风干试样取用量

灰分含量/%	风干试样取用量/g	灰分含量/%	风干试样取用量/g
>2	2～3	0.08～0.12	30
0.50～2	5	0.04～0.08	40
0.20～0.50	10	<0.04	50
0.12～0.20	20		

3.4.2 结果计算

灰分 X 按下式计算：

$$X=\frac{G_2-G_1}{W}\times 100\%$$

式中 G_1——灼烧后的坩埚质量，g；

G_2——灼烧后盛有灰渣的坩埚质量，g；

W——绝干试样质量，g。

取两次测定的算术平均值，精确到第二位小数。两次测定值间容许偏差按表3-2规定。

表3-2 两个平行试样灰渣质量的最大容许误差

灰渣质量/mg	两个平行试样灰渣质量的最大容许误差/mg	灰渣质量/mg	两个平行试样灰渣质量的最大容许误差/mg
50～100	4	5～20	1
20～50	2	<5	0.5

注：灰分含量低于0.50%者，最好使用铂坩埚进行测定。

3.5 纸浆苯醇抽出物的测定法

3.5.1 原理

用苯醇抽提纸浆，然后将抽出液蒸发、干燥、称重，从而定量地测定其残余物量。

3.5.2 试剂

苯醇混合液 量取2体积分析纯苯及1体积分析纯95%乙醇，混匀。

3.5.3 试验步骤

精确称取 2～3 g（称准至 0.0001 g）已备好的试样（同时另称取试样测定水分），用预先用苯醇抽提过的滤纸包好，并用线扎住，放入索氏抽提器中，加入苯醇混合液至超过其溢流水平。装上冷凝器，并将仪器放在水浴上，加热保持底瓶中苯醇混合液剧烈沸腾（应注意温度不能过高，防止溶剂溢出）。抽提液每小时循环 4 次，如此抽提 6 h。抽提完毕后，提起冷凝器，并用洁净的夹子小心地从抽提器中取出包有试样的纸包。然后将冷凝器重新和抽提器连接，回收一部分溶剂，直至底瓶中仅剩少量苯醇为止。

取下底瓶，将其内容物移入已烘干至恒重的高形称量瓶中，然后将称量瓶置于水浴上，仔细加热以蒸去溶剂。最后擦净称量瓶外部，置入烘箱中，于（105±3）℃烘干至恒重。

注：苯醇抽出物的组成随纸浆的性质有相当大的变化。它的组成除树脂酸外，还可能包括许多其他物质。例如：脂肪、脂肪酸固醇、萜类、蜡、盐类以及低分子量的碳水化合物等。

3.5.4 结果计算

苯醇抽出物含量 X 按下式计算：

$$X=\frac{G_1-G}{W}\times 100\%$$

式中 G—— 高形称量瓶质量，g；

G_1—— 高形称量瓶与已恒重的残余物质量，g；

W——绝干试样质量，g。

取两次测定结果的算术平均值，至第二位小数报告结果，两次测定计算值间误差不应超过 0.10%。

3.6 纸浆乙醚抽出物的测定

3.6.1 原理

用乙醚抽提纸浆，然后将抽提液蒸发、干燥称重，从而定量的测定其残余物量。

3.6.2 试验步骤

精确称取 2～3 g（称准至 0.0001 g）已备好的试样，同时另称试样测定水分，用预先用乙醚抽提过的滤纸包好，并用线扎住，放入索氏抽提器中，加入乙醚至超过其溢流水平。装上冷凝器，并将仪器放在水浴上，加热，保持底瓶中乙醚混合液剧烈沸腾（应注意温度不能过高，防止溶剂溢出）。抽提液每小时约循环 4 次，如此抽提 6 h。抽提完毕后，提起冷凝器，并用洁净的夹子小心地从抽提器中取出包有试样的纸包，然后将冷凝器重新和抽提器连接，回收一部分溶剂，直至底瓶中仅剩少量乙醚为止。

取下底瓶，将其内容物移入已烘干至恒重的高形称量瓶中，然后将称量瓶置于水浴上，仔细加热以蒸去溶剂。最后擦净称量瓶外部，置入烘箱中，于（105±3）℃烘干至恒重。

3.6.3 结果计算

乙醚抽出物含量 X 按下式计算：

$$X=\frac{G_1-G}{W}\times 100\%$$

式中 G——高形称量瓶质量，g；

G_1 ——称量瓶与已恒重的残余物质量，g；

W ——绝干试样质量，g。

取两次测定结果的算术平均值，至第二位小数报告结果。两次测定计算值间误差不应超过0.10%。

3.7 纸浆二氯甲烷抽提物的测定法

3.7.1 原理

在索氏抽提器中，用二氯甲烷抽提纸浆，经过至少24次循环抽提以后，将溶剂蒸发后，剩余残留物在温度（105±2）℃烘干，称至恒重，烘干时间不超过16 h。

3.7.2 试剂

二氯甲烷 分析纯，含量为98%～100%，干固物应少于5 mg/L，沸点38～41 ℃。

3.7.3 样品制备

3.7.3.1 风干浆板

把浆板剪成或撕成约1.5 cm×1.5 cm的碎片，贮于具有磨口玻塞的广口瓶中，放置24 h，使水分达到平衡后供分析用。

3.7.3.2 湿浆

将其放入疏解器中，加入蒸馏水使其分散，并在布氏漏斗中放一滤纸，将浆过滤吸干，最后风干。然后按上面的方法备样。

3.7.4 试验步骤

称取约10 g纸浆样品，准确至0.01 g。同时另取一试样测定纸浆水分。

取经过二氯甲烷抽提过的脱脂棉一小团，放入索氏抽提器的排液管出口处，然后将试样放入抽提器内，把相当于抽提器的1.5倍二氯甲烷加到底瓶中，装上冷凝器，并将仪器放在水浴上加热，保持底瓶内二氯甲烷沸腾，调节抽提速度，使得每小时可循环8次，如此抽提3 h。如速度太慢可延长时间，使总的循环次数至少为24次，抽提液不得带有任何纤维。抽提结束后，把试样取出，然后回收一部分溶剂，直到底瓶中仅剩有少量二氯甲烷为止。取下底瓶，将其内容物转移至已恒重的称量瓶中，用少量二氯甲烷溶剂洗涤底瓶2～3次，倒入已恒重的称量瓶中，然后将称量瓶置于水浴上，加热蒸去多余溶剂，最后擦净称瓶外部，放在温度（105±2）℃的烘箱中烘干，称至恒重。烘干时间不超过16 h。

3.7.5 结果计算

用下式计算二氯甲烷抽提物的含量，用百分数表示：

$$X=\frac{m_0}{m_1}\times 100\%$$

式中 m_0—— 二氯甲烷抽提物的质量，g；

m_1——绝干试样的质量，g。

计算结果修约至两位小数，两次测定计算值间误差不超过0.02%。

3.8 纸浆多戊糖的测定

3.8.1 原理

本测定方法是使纸浆与12%盐酸共同加热，使纸浆中多戊糖转化为糠醛，并用容量法测定蒸馏出来的糠醛。

3.8.2 试验步骤及结果计算

3.8.2.1 二溴化法

精确称取一定量（多戊糖含量高于12%的纸浆称取0.5 g，低于12%的纸浆，称取1 g）

试样（称准至 0.0001 g）于洁净、平滑的纸上（同时另称取试样测定水分），再将其移入 500 ml 圆底烧瓶中，加入 10 g 氯化钠、100 ml 12%盐酸。装上冷凝器及滴液漏斗，漏斗中盛有一定量的 12%盐酸。调节烧瓶下万能电炉温度，或用调压器控制电炉温度，使烧瓶内容物沸腾并控制蒸馏速度为每 10 min 馏出 30 ml 馏出液。此后每当馏出 30 ml 馏出液，即从滴液漏斗中加入 30 ml 12%盐酸于烧瓶中。至总共蒸馏出 300 ml 馏出液后，用乙酸苯胺溶液检验糠醛是否蒸馏完全。为此用一试管从冷凝器的下端集取 1 ml 馏出液，加入 1～2 滴酚酞指示剂，滴入 1 mol/L 氢氧化钠溶液中和至恰显微红色，然后加入 1 ml 新配制的乙酸苯胺溶液，放置 1 min 后，如显红色，则证实糠醛尚未蒸馏完毕，仍需继续蒸馏，如不显红色，则表示蒸馏完毕。

糠醛蒸馏完毕后，将馏出液移入 500 ml 容量瓶中，用少量 12%盐酸漂洗锥形瓶两次。将全部洗液倒入容量瓶中，然后加入 12%盐酸至其刻度，塞紧摇匀。

用移液管吸取 200 ml 馏出液，置于 1000 ml 带有磨口玻璃塞的锥形瓶中，加入 250 g 用蒸馏水制成的碎冰，当锥形瓶中溶液温度降至 0 ℃时，用移液管准确加入 25 ml 溴化钠-溴酸钠溶液。迅速塞紧瓶塞，放置暗处恰为 5 min，此时溶液温度应仍保持在 0 ℃。

等达到规定时间后，加 10 ml 10%碘化钾溶液于锥形瓶中，塞紧瓶塞，摇匀，放置 5 min，用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘，滴定至溶液呈淡黄色时，加入 2～3 ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止。

另吸取 200 ml 12%盐酸，按同样步骤进行空白试验。

糠醛含量 X_1 按下式进行计算：

$$X_1=\frac{(V_1-V_2)\times 0.048\times c\times 500}{200\ W}\times 100\%$$

多戊糖含量 X_2 按下式进行计算：

$$X_2=1.375X_1$$

式中 0.048——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的糠醛的质量。

V_1——空白试验时耗用的硫代硫酸钠的体积，ml；

V_2 ——滴定试样时耗用的硫代硫酸钠的体积，ml；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

W——绝干试样质量，g；

1.375 ——糠醛换算为多戊糖的理论换算因数 。

3.8.2.2 *四溴化法*

蒸馏及配制试样溶液的步骤与二溴化法完全相同。

用移液管自容量瓶中吸取 200 ml 馏出液，置于 500 ml 带有磨口玻璃塞的锥形瓶中，加入 25 ml 溴化钠-溴酸钠溶液，迅速塞紧瓶塞，在暗处静置 1 h（此时室温控制为 20～25 ℃）。

等到达规定时间后，加 10 ml 10%碘化钾溶液于锥形瓶中，塞紧瓶塞，摇匀，放在暗处静置 5 min，然后用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘，滴定至溶液呈淡黄色时，加入 2～3 ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止。

另吸取 200 ml 12%盐酸，按同样步骤进行空白试验。

糠醛含量 X_2 按下式进行计算：

$$X_2=\frac{(V_1-V_2)\times 0.024\times c\times 500}{200\ W}\times 100\%$$

式中　0.024——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的糠醛的质量；

V_1——空白试验时耗用的硫代硫酸钠的体积，ml；

V_2——滴定试样时耗用的硫代硫酸钠的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

W——绝干试样质量，g。

多戊糖含量 X_4 按下式进行计算：

$$X_4 = 1.375X_3$$

两种方法均应同时进行两次测定，取其算术平均值作为测定结果，测定数字计算至小数点后两位，两次测定计算值间误差不应超过 0.40%。

3.9　纸浆酸不溶木素的测定

3.9.1　原理

用 72%硫酸将已用苯醇抽提过的纸浆中的碳水化合物水解和溶解，然后过滤、干燥、称重，从而定量地测定其残余物（酸不溶木素）量。

3.9.2　试验步骤

3.9.2.1　*试样的称取和抽提*

精确称 2 g（称准至 0.0001 g）已备好的试样，用定性滤纸包好，并用线扎住，放入索氏抽提器中（同时另称取试样测定水分），加入苯醇混合液，置沸水浴中抽提 6 h，控制抽提循环次数每小时不少于 4 次。将试样取出风干，解开滤纸包，用洁净毛笔仔细将其刷入容量 250 ml 具有磨口玻塞锥形瓶中。

3.9.2.2　*试样的酸处理*

向装有试样的锥形瓶中加入预先冷至 12～15 ℃的 72%硫酸溶液 40 ml，塞紧瓶塞，摇荡 1 min，使试样全部为酸所浸渍。然后将锥形瓶置入预先调节温度为（20±1）℃的恒温水浴中，并在此温度下保温 2 h，并经常摇荡锥形瓶内容物。

到达规定时间后，将锥形瓶的内容物移入容量 2000 ml 锥形瓶中，用蒸馏水漂洗 250 ml 的锥形瓶，将所有残渣全部洗入 2000 ml 锥形瓶中，所有洗液亦倾入该锥形瓶中，然后加水稀释至酸的浓度为 3%。加入蒸馏水的量，包括漂洗所用水在内，总体积为 1500 ml。

将锥形瓶装上回流冷凝器，煮沸 4 h，静置，使不溶物沉积下来。

注：如果需要滤液测定酸溶木素，则稀酸水解时，不用回流法煮沸溶液，而是敞开瓶口煮沸溶液，并不断补充热水，使溶液体积保持恒定 1500 ml。

3.9.2.3　*酸不溶木素的过滤、干燥与称重*

用已恒重的紧密定量滤纸（滤纸应预先用 3%硫酸溶液洗涤 3～5 次，再用热蒸馏水洗涤至洗液不呈酸性反应，再烘干至恒重）过滤，再用 500 ml 热蒸馏水洗涤，至洗液用 10%氯化钡溶液试之，不显浑浊，并用 pH 试纸检查滤纸边缘不呈酸性为止。然后将滤纸连同残渣移入称量瓶中，置（105±3）℃烘箱中烘干至恒重即得酸不溶木素重。

如为非木材原料纸浆，则尚需测定木素中所含的灰分。如此可将已烘干至恒重的带有残渣的滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，先于较低温度灼烧至滤纸全部炭化，再置入高温炉中，在（575±25）℃温度下灼烧至灰渣中无黑色碳素，并恒重为止。

3.9.3　结果计算

木浆中木素含量 X_1 按下式进行计算：

$$X_1=\frac{G}{G_1}\times 100\%$$

式中 G——烘干后的木素残渣质量，g；

G_1——绝干试样质量，g。

非木材原料纸浆中木素含量 X_2 按下式进行计算：

$$X_2=\frac{G-G_2}{G_1}\times 100\%$$

式中 G、G_1 与上式同；

G_2——木素灼烧后灰渣质量，g。

取两次测定结果算术平均值，至第二位小数报告结果，两次测定计算值间误差不应超过0.20%。

3.10 造纸原料和纸浆中酸溶木素的测定方法

3.10.1 原理

按照原料和纸浆分离酸不溶木素以后得到的滤液，于波长 205 nm 测量紫外光的吸收值。吸收值与滤液中3%硫酸溶解的木素含量有关。

3.10.2 试剂

3%硫酸溶液。将 17.3 ml 的浓硫酸加到 500 ml 水中，并用水稀释至 1000 ml。

3.10.3 仪器

① 紫外分光光度计。

② 光距 10 mm 的石英玻璃吸收池。

3.10.4 试验样品溶液的制备

① 按原料和纸浆测酸不溶木素相应的试验步骤进行，但当进行第二级 3%硫酸水解时，不用回流法煮沸溶液，而是敞开瓶口煮沸溶液，并不断补充热水，使溶液体积保持为575 ml（对原料）或 1500 ml（对纸浆）。

② 滤出酸不溶木素下沉后得到的上层清液，滤液必须清澈。收集到的滤液作为试验样品溶液。

3.10.5 实验步骤

① 将试验样品溶液放入吸收池中，以3%的硫酸溶液作参比溶液，用紫外分光光度计于波长 205 nm 测量其吸收值。

② 如果试验样品溶液的吸收值大于 0.7，则用3%的硫酸溶液在容量瓶中稀释滤液，以便得到 0.2～0.7 吸收值，并用此稀释后的滤液作为试验样品溶液进行吸收值测定。

3.10.6 结果计算

计算滤液中的酸溶木素含量（B）以每 1000 ml 中的质量（g）表示：

$$B=\frac{A}{110}\times D$$

式中 A——吸光度；

D——滤液的稀释倍数，以 V_D/V_0 表示，此处 V_D 为稀释后滤液的体积（L），V_0 为原滤液的体积（L），未稀释溶液 $D=1$。

110——吸光系数 [L/(g·cm)]，该数值是由不同原料和纸浆的平均值求得的。

原料与纸浆试样中酸溶木素含量 X，以质量百分数表示，按下式计算

$$X=\frac{BV}{1000\ W_r}\times 100\%$$

式中 B——滤液中酸溶木素的含量，g/L；

V—— 滤液的总体积，如原料为 575 ml，纸浆为 1500 ml；

W_a——绝干试样质量，g。

用两次测定的算术平均值，准确至第二位小数报告结果。

3.11 纸浆氯耗量（脱木素程度）的测定

3.11.1 原理

测定纸浆氯耗量是在强酸介质中，使纸浆与定量的次氯酸盐溶液作用一定时间，然后以间接碘量法测定其剩余氯。本标准要求剩余氯的量不低于加入氯量的 50%。

纸浆氯耗量和纸浆中残留木素呈直线关系，只要测得纸浆氯耗量，即可算出其残留木素。

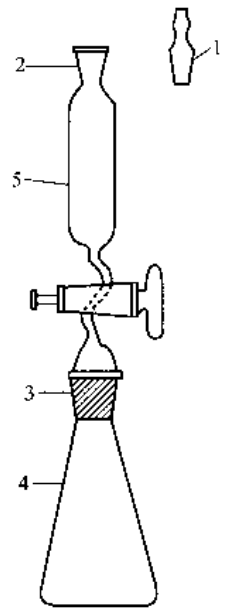


图 3-2 纸浆氯耗量测定仪

1—玻璃塞；2,3—磨口的接头；4—厚壁锥形瓶；5—分液漏斗

3.11.2 仪器

① 干浆粉碎机。

② 电动搅拌器。

③ 氯耗量测定仪，如图 3-2 所示。

④ 真空泵（或水抽子）。

⑤ 恒温水浴［保持（25±1）℃］。

⑥ 电磁搅拌器。

⑦ 秒表。

3.11.3 试剂

① 次氯酸盐溶液。含氯量 0.564 mol/L 或 0.282 mol/L。

② 盐酸 12%水溶液。

3.11.4 试验步骤

精确称取 0.5 g 备好的试样，称准至 0.0001 g，若为草浆可适当多称取样品，同时另称取试样测定水分，将试样放在电动搅拌器中并加入 250 ml 25～26 ℃的蒸馏水，待试样完全润湿后，开动电磁搅拌器使试样分散成单根纤维，然后将分散的试样全部转移至氯耗量测定仪反应瓶中，用 135 ml 蒸馏水分数次冲洗搅拌器，冲洗液一并倒入反应瓶中，将反应瓶放在（25±1）℃的恒温水浴中，并以电磁搅拌器搅拌，装上氯耗量测定仪的分液漏斗并使分液漏斗下部的活塞呈开启状态，将真空泵与分液漏斗上部连接好，并缓慢地将反应瓶抽成真空，关上分液漏斗下部活塞，向分液漏斗中加入 10 ml 12%盐酸溶液，并将酸液放入反应瓶中，同时开启秒表计时（注意不要将空气放入反应瓶中）。用 10 ml 蒸馏水冲洗分液漏斗，并将冲洗水放入反应瓶。用移液管向分液漏斗中加入 15 ml 次氯酸盐溶液，秒表计时 2 min 时将其放入反应瓶中（此时不停秒表），用 5 ml 蒸馏水冲洗分液漏斗，并放入反应瓶中。

向分液漏斗中加入 20 ml 碘化钾溶液，秒表显示 17 min 时，将碘化钾溶液放入反应瓶中，用 50 ml 蒸馏水冲洗分液漏斗并放入反应瓶中。剧烈摇动反应瓶约 4 min，以使瓶中的氯气全部溶入溶液中，取下分液漏斗，用蒸馏水冲洗反应瓶壁及分液漏斗与反应瓶接口处。随即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（注意：滴定漂白浆与未漂浆应分别使用 0.1 mol/L 和

0.2 mol/L硫代硫酸钠标准滴定溶液）滴至溶液呈浅黄色时，加入 5 ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止。

另取 400 ml 蒸馏水作空白试验。

3.11.5 结果计算

氯耗量 X_1 按下式计算：

$$X_1=\frac{3.546\times K\times c(V_0-V)}{G}\times 100\%$$

式中 X_1——氯耗量，%；

V_0——空白试验耗用的硫代硫酸钠标准滴定溶液量，ml；

V——测定样品时耗用的硫代硫酸钠标准滴定溶液量，ml；

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液物质的量浓度，mol/L；

G——绝干样品质量，g；

K——修正因数，根据下式计算剩余氯量后查表 3-3 而得。

$$\text{剩余氯量}=\frac{V_0}{V}\times 100\%$$

表 3-3 剩余氯量与修正因数 K 值关系

剩余氯量/%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	1.193	1.187	1.181	1.175	1.17	1.164	1.159	1.154	1.148	1.143
60	1.139	1.134	1.129	1.124	1.12	1.115	1.111	1.107	1.103	1.098
70	1.094	1.091	1.087	1.083	1.079	1.075	1.072	1.068	1.065	1.061
80	1.058	1.055	1.051	1.048	1.045	1.042	1.039	1.036	1.033	1.03
90	1.027	1.024	1.021	1.018	1.016	1.013	1.01	1.008	1.005	1.003

木素含量 X_2 按下式换算：

$$X_2=0.9X_1$$

式中 X_2——木素含量，%；

0.9——换算系数；

X_1——氯耗量。

同时进行两次测定，取其算术平均值作为测定结果，数字修约至小数点后第二位。两次测定值之间误差不超过 0.2%。

3.12 纸浆 α-纤维素的测定

用 17.5%的氢氧化钠溶液，在 20 ℃处理化学浆，使纸浆中的半纤维素和短链纤维素溶于碱液中，其中不溶于碱液的一部分分子量较高的纤维素，称为 α-纤维素，它不是纯粹的单一物质，而是一个纯工业上的概念。纸浆中的 α-纤维素的含量，可以反映浆料中纤维素的相对含量和原料经化学处理后所得的纸浆纯净程度，从而确定其适用范围。α-纤维素高的纸浆用来做人造丝、玻璃纸和纤维素的衍生物，他们一般要求 α-纤维素在 90%以上。

α 纤维素的测定方法有重量法和容量法两种。重量法是用 17.5%氢氧化钠溶液处理试料，根据处理试料后所得不溶残渣以求得 α-纤维素的量。容量法是用重铬酸钾氧化经 17.5%氢氧化钠溶液分离出来的 α-纤维素，根据重铬酸钾的耗用量，求得 α-纤维素的量或者用重铬酸钾氧化经 17.5%氢氧化钠溶液处理而溶解的成分，根据重铬酸钾的耗用量，求得

此溶解部分的含量，再将其与试料用量相减，其差额即为α-纤维素量。容量法的主要优点可避免反复的烘干恒重操作手续，较重量法迅速，但是平行试验间误差较重量法为大，而且所测得的α-纤维素量一般比重量法稍高，因此一般多采用重量法。两种方法介绍如下。

3.12.1 α-纤维素重量法的测定

3.12.1.1 试剂

① 17.5%±0.15%氢氧化钠溶液。将化学纯的固体氢氧化钠溶于重新煮沸而已冷却的不含二氧化碳的蒸馏水中，静置5～10 d，以便碳酸盐及其他残渣沉积，然后用虹吸法吸出上层澄清液，用密度计测得其在20 ℃时的密度，根据测定结果，加入适量的不含二氧化碳的蒸馏水稀释之，调节至所需的密度。以测得含有17.5%氢氧化钠的溶液（其相对密度在20 ℃时为1.192）。

② 9.5%氢氧化钠溶液。配置方法同上（在20 ℃时相对密度为1.103）。

③ 2 mol/L乙酸溶液。量取120 ml醋酸（相对密度为1.05）于盛有870 ml水的10 000 ml的容量瓶中，稀释至刻度。

3.12.1.2 测定

准确称取2 g（称准至0.0001 g）试料撕成试料约10 mm×10 mm的碎片，置于100～150 ml的烧杯中（同时另取试料测定水分），加入30 ml 17.5%氢氧化钠溶液浸渍试料。碱液按下列程序加入。先加入约15 ml，用平头玻璃小心搅拌2～3 min，使成均匀的糊状物，然后将剩下的一部分碱液加入，同时均匀而仔细的搅拌1 min，并应避免剧烈的搅拌，然后盖上表面皿，放在（20±0.5）℃的恒温水浴中进行丝光化作用。45 min之后（包括碱液浸渍时间），立即加入30 ml（20±0.5）℃的蒸馏水，小心搅拌1～2 min。然后将烧杯内的浆料移入已恒重的$1G_1$或$1G_2$的玻璃滤器中，用真空泵缓缓吸滤。

为了避免浆料损失，应重复过滤2～3次，直至纤维被完全捕集为止，然后在微弱的真空吸滤下用（20±0.5）℃的9.5%氢氧化钠溶液洗涤3次（每次25 ml）。每次洗涤，在前一次洗液将滤尽时，即加入新的洗液，洗涤时间为2～3 min，当全部洗液滤尽后，再用400 ml 18～20 ℃的蒸馏水分次洗涤，然后在不使用真空吸滤的情况下，加入18～20 ℃的2 mol/L醋酸溶液于滤器中，至纤维素被浸没。浸泡5 min，再用吸滤法滤去醋酸溶液，继续用水洗涤直至滤液不呈酸性为止。洗涤完毕，吸干水分，直至仍用平头玻璃棒紧压而滤器下端仍无水滴为止。

取出滤器，用蒸馏水漂洗滤器外部，移入烘箱中，于（105±3）℃烘干至恒重，滤器增加的质量，即为α-纤维素的质量。

如为漂白草浆，还要测定浆中的灰分，为此，则需将已恒重的盛有α-纤维素的玻璃滤器置入一较大的坩埚中，一并移入高温炉中，徐徐升温至500～550 ℃，并继续保持在此温度下灼烧，直至残渣全部炭化为止，测得的α-纤维素中的灰分，再计算浆中的α-纤维素的含量。在进行上述操作之前的空玻璃滤器应先放入一较大的瓷坩埚中，置入高温炉中在500～550 ℃灼烧至恒重，再置于（105±3）℃烘箱中烘干至恒重。记录这两个恒重数字。

如为未漂木浆或未漂草浆，则需从已恒重的块状α-纤维素中精确称取1 g（称准至0.0001 g），放在洁净的光滑白纸上，用小刀将其刮散，仔细移入250 ml具有磨口玻璃塞的锥形瓶中，以混合酸法测定α-纤维素中木素的含量（未漂白草浆尚需按上述漂白草浆法测定α-纤维素的灰分）。

3.12.1.3 结果计算

(1) 漂白木浆

$$\alpha\text{-纤维素}=\frac{G_2-G_1}{G(1-W)}\times 100\%$$

式中 G——烘干后的玻璃滤器质量，g；

G_1——盛有烘干的α-纤维素的玻璃滤器质量，g；

G_2——风干试料质量，g；

W --试料水分，%。

(2) 漂白草浆

$$\alpha\text{-纤维素}=\frac{[(G_2-G_1)-(G_3-G_4)]}{G(1-W)}\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与 (1) 同；

G_3——灼烧后玻璃滤器连同灰分质量，g；

G_4——灼烧后玻璃滤器烧后质量，g。

(3) 未漂木浆

$$\alpha\text{-纤维素}=\frac{(G_2-G_1)-\dfrac{(G_2-G_1)(G_6-G_7)}{G_5}}{G(1-W)}\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与 (1) 同；

G_5——绝干的含木素的α-纤维素质量，g；

G_6——盛有木素的玻璃滤器质量，g；

G_7——玻璃滤器的质量，g。

(4) 未漂草浆

$$\alpha\text{-纤维素}=\frac{(G_2-G_1)}{G(1-W)}\times(1-B_1-B_2)\times 100\%$$

式中 G、G_1、G_2、W 与 (1) 同；

B_1——α-纤维素中木素含量，%；

B_2——α-纤维素中的灰分，%。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字修约至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.4%。

3.12.1.4 注意事项

① 浆料准备不能用剪刀，应用手撕成要求的小浆片，厚的浆料要分层揭开。

② 要严格控制丝光化的温度和时间。

3.12.2 α-纤维素容量法的测定

3.12.2.1 试剂

① 0.083 mol/L 重铬酸钾溶液。溶解 24.52 g 的重铬酸钾于水中，稀释至 1000 ml。

② 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵溶液。溶解 40.5 g $(NH_4)_2SO_4\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$ 于水中，加入 10 ml浓硫酸稀释至 1000 ml。因溶液不稳定，需用 0.0167 mol/L 重铬酸钾标准溶液测定。

③ 二氮杂菲-硫酸亚铁指示剂。溶解 1.5 g 1,10-二氮杂菲 ($C_{12}H_8N_2H_2O$) 和 0.7 g 硫酸亚铁 ($FeSO_4\cdot 6H_2O$ 于 100 ml 水中)。

④ 1.5 mol/L 硫酸。加 33.5 ml 的浓硫酸于水中，稀释到 1000 ml。

3.12.2.2 测定

(1) 试料准备 用手将浆板撕成 10 mm 长短的小片（勿用机械打碎）。若为湿浆先经过滤，再用压滤机加压脱水，然后将浆撕成小块，在不高于 60 ℃温度下，在空气中或烘箱中充分干燥，然后置于干燥洁净的玻璃瓶中，塞紧瓶塞，放置，使水分达到平衡备用。

(2) 测定步骤 称取（1.5±0.1）g（准确至 0.0001 g）试料于 300 ml 的高形烧杯中（同时取试料测定水分），加 75 ml 17.5%的氢氧化钠溶液，调到温度为（25±0.2）℃。记录加碱时间。开动搅拌器使浆料充分分散，然后提起搅拌器，用玻璃棒将搅拌器上黏附的浆料拨下，用 25 ml 17.5%氢氧化钠溶液洗涤搅拌器，碱液总量为 100 ml，将烧杯放入（25±0.2）℃水浴中，用玻璃棒搅拌悬浮液。

待加碱液 30 min 后，放入（25±0.2）℃的蒸馏水 100 ml，用玻璃棒充分搅动，在水浴中放置 30 min［总时间为（60±5）min］然后将浆液倾至过滤漏斗中过滤，开始过滤的 10～20 ml的滤液不要，然后用已烘干的洁净滤瓶收集约 100 ml 滤液。（注：勿用水冲洗纸浆，勿使空气透过纸浆层）。

用吸液管吸取 25 ml 滤液和 10 ml 0.083 mol/L 重铬酸钾溶液于 250 ml 锥形瓶中，摇动锥形瓶同时小心加入 50 ml 浓硫酸（如果纸浆溶出量过多，凡滴定重铬酸盐消耗的 0.1 mol/L硫酸亚铁溶液不到 10 mol/L 时，应将滤液减少到 10 ml，硫酸的用量减少到 30 ml），静置 15 min，再加入 50 ml 蒸馏水，冷却至室温。加 2～4 滴二氮杂菲-亚硫酸铁指示剂，用 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定到紫色，即为终点。（亦可用 0.02%氰化钾溶液作外指示剂测定终点，待滴定溶液开始出现亮绿时，滴一滴铁氰化钾溶液于白瓷盘中，用玻璃棒蘸取一滴被滴定的溶液于白瓷盘中，使与指示剂混合，如显绿色即为滴定终点）。另取 12.5 ml 17.5%氢氧化钠和 12.5 ml 蒸馏水按同样的步骤进行空白试验。

3.12.2.3 结果计算

$$\alpha\text{-纤维素}=100-\frac{6.85(V_2-V_1)\times c\times\frac{20}{A}}{W}\times 100\%$$

式中 V_1——滴定的消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，ml；

V_2——空白实验所消耗的亚硫酸铁铵溶液的体积，ml；

c——硫酸亚铁铵标准溶液的物质的量浓度；

A——滴定时所取滤液的体积，L；

W—— 绝干试料质量，g；

6.85——与 1/6 mmol 重铬酸钾相当的纤维素及其他溶解的碳水化合物的质量。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字修约至 0.1%。

3.12.2.4 注意事项

① 浆料要充分分散，使成单根纤维，否则数值偏高。

② 容量法虽操作简单迅速，但重复性较重量法为差，因此必须按照操作规定严格进行测定，以减少误差。

注：1. 此容量法易用于漂白浆的测定，对未漂和半漂浆测定前必须脱木素。

2. 方法来自 TAPPI 标准 T2030S 74。

3.12.2.5 思考题

① 测定 α 纤维素的意义是什么？

② 试述 α-纤维素的测定原理。

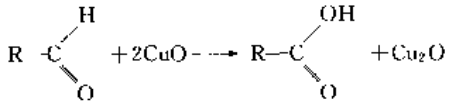
③ 重量法测定 α-纤维素的过程中，用 9.5%氢氧化钠和 2 mol/L 醋酸洗涤的目的何在？

④ 丝光处理过程的温度和时间对测定结果有何影响？

3.13 纸浆铜价的测定

100 g 绝干浆在碱性溶液处理中把二价铜还原为一价铜（以 Cu_2O 的形式析出）的质量称为铜价。它用于鉴别纸浆中纤维链基上还原性基的多少及链的长短。还原性基越多，纸浆的铜价越高。纤维原料在蒸煮和漂白的过程中，因受氧化和水解的作用，原料中的部分纤维素分子遭受破坏而降低。使纸浆中纤维素分子链上的还原性醛基增加而铜价增高。纯粹纤维素，如棉花纤维素，由于它的分子链很长，每一个大分子中又只有一个还原性基，因此其铜价就很小。纤维素分子降解越严重，其铜价就越高。所以通过铜价的测定，可看出纸浆中纤维素分子经蒸煮或漂白作用而降解的程度。铜价越高，表示纸浆被破坏的程度越大。

测定方法是基于纸浆中的醛基还原萨氏试剂中的二价铜为一价铜，成氧化亚铜而析出，其反应如下述：



加入硫酸后，萨氏试剂中含有的碘酸钾与碘化钾按下式析出：

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3K_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$$

溶液中的碘化铜又与析出的碘按下式反应转变为硫酸铜：

$$Cu_2O + I_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2HI + H_2O$$

用硫代硫酸钠标准溶液滴定过剩的碘，并用等量试剂按同样步骤进行空白试验，即求得与氧化亚铜相当的碘，根据耗用的碘量即可求得铜的含量。

3.13.1 试剂

① 萨氏试剂配制。溶解 30 g 酒石酸钾钠及 30 g 无水碳酸钠于约 200 ml 热水中，加入 40 ml 1 mol/L 的氢氧化钠溶液。在不断搅拌下加入 80 ml 10%硫酸铜溶液。煮沸，以除去溶液中的空气。在另一烧杯中溶解 290 g 结晶硫酸钠于约 300 ml 的水中煮沸，然后将其加入含有硫酸铜的溶液中，冷后移入 1000 ml 容量瓶中，加入碘化钾溶液（8 g 碘化钾溶于少量的水中），摇匀，再加入 10 ml 1 mol/L 碘化钾溶液，最后加水稀释至刻度，摇匀，备用。若溶液浑浊应用玻璃滤器过滤后再用。

② 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

3.13.2 测定

精确称取试料 1 g（称准至 0.0001 g）。置于 250 ml 具有磨口玻璃塞的锥形瓶中（同时另取试料测定水分）。加入 50 ml 蒸馏水润湿试料，再用移液管吸取 20 ml 萨氏试剂注入其中，倒置一个 25 ml 锥形瓶，放在沸水浴中加热 1 h。在加热过程中应经常摇动锥形瓶，到时间后将瓶取出，置于流动的冷水中冷却至室温。然后加入 10 ml 2 mol/L 的硫酸溶液，再加 50 ml 蒸馏水，塞紧瓶塞，摇匀。在暗处放置 5 min 后，打开瓶塞，用蒸馏水吹洗瓶塞，用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定，接近终点时加 1～2 ml 淀粉指示剂，继续滴定之蓝色刚好消失。

在另一锥形瓶中加入 50 ml 蒸馏水和 20 ml 萨氏试剂，按同样步骤进行空白试验。

3.13.3 结果计算

$$铜价=\frac{(V_1-V_2)c\times 0.063\ 57}{G(1-W)}$$

式中 V_1——空白试验耗定的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

V_2——滴定试料用的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

0.063 57——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当的铜的质量；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

G——风干试料质量，g；

W——试料水分，%。

同时做两份测定，取其算术平均值作为测定结果。数字修约至小数点后第二位。两份计算值间的误差不超过 0.1。

3.13.4 思考题

① 何谓铜价？测定铜价的意义何在？

② 铜价测定的机理是什么？

③ 原料中未受损的纤维素何以铜价很小，经过蒸煮，漂白后的浆料中的纤维素的铜价为何升高？

④ 同一原料，不同的制浆条件和不同的制浆方法所得到的浆料的铜价有何变化？

3.14 化学浆平均聚合度测定

纸浆的平均聚合度是浆料中纤维素链分子平均长度的反映，在蒸煮和漂白的过程中，纤维原料与化学试剂作用，发生氧化、水解和剥皮等反应，而使纤维素的链分子而变短，造成纸浆黏度和聚合度下降，使浆料的强度受到影响。因此通过对纸浆纤维素的平均聚合度的测定，可了解原料经蒸煮、漂白后纤维素降低的程度，从而掌握浆料的情况，以便对生产进行控制。

纸浆的平均聚合度可通过对浆料的铜价、碘值和黏度的测定，然后计算求得。通常是测定纸浆的黏度而计算聚合度，本实验采用毛细管黏度计测定，即用铜乙二铵溶液作溶剂将纤维素溶解，然后用毛细管黏度计测得其相对黏度 η，再通过马丁（Martin）经验公式求得特性黏度 $[\eta]$。

$$\text{Martin 公式：}\lg\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}=\lg[\eta]+K[\eta]c$$

式中 c——纤维素在铜乙二铵中的浓度（以绝干计），g/100 ml；

K——常数，对铜乙二铵溶液为 0.13；

$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}$——黏度值，ml/g。

为方便起见，通常根据上述公式将数值预先求出来，列成表格，然后根据测得的相对黏度 $\eta_{相对}$，便可在表格中直接查出 $[\eta]$ c 值。已知浓度 c，即得 $[\eta]$，由特性黏度 $[\eta]$ 进而求得浆料的平均聚合度。

测定时要求使 $[\eta]$ $c=3.0\pm0.5$。且测定黏度是在速度梯度中 $C_{max}=(200\pm30)\ s^{-1}$时进行。

3.14.1 仪器

① 试料溶解瓶。容积约为 52 ml 的聚乙烯塑料瓶，瓶上中间插一毛细管的胶塞，要求当瓶子注入 50 ml 溶液时，能排除所留的空气。

② 带有水套的校准用毛细管黏度计。其构造如图 3-3（a）要求 25 ℃的蒸馏水在黏度计

中流出的时间为 60 s。

③ 带有水套的测定用毛细管黏度计。其构造如图 3-3（b）。要求该黏度计能使黏度为 0.011 Pa·s 的溶液留出时间 100 s，速度梯度为 C_{max} 约为 200 s^{-1}。速度梯度用下式计算：

$$C_{max}=4V/\pi r^3 t$$

式中 V——流出容积，cm^3；

r——毛细管内径，cm；

t——流出时间，s。

④ 恒温水浴。自动循环并能维持温度为（25±0.1）℃。

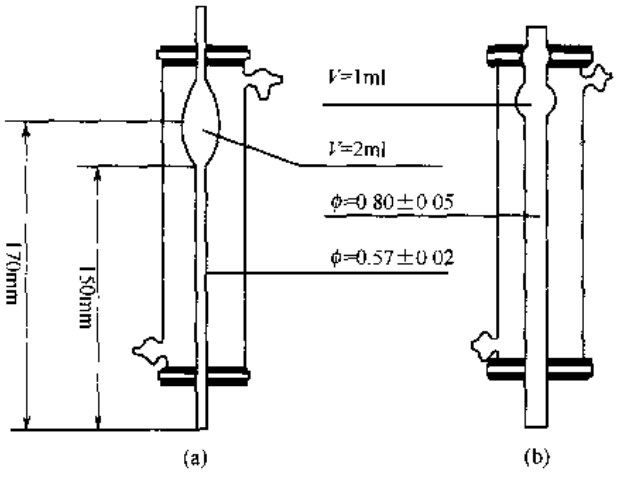


图 3-3 毛细管黏度计

3.14.2 测定

3.14.2.1 毛细管黏度计的校准

将 65%的甘油水溶液、蒸馏水及稀铜二乙胺溶液（取一定两批量配置好的 1.00 mol/L 铜乙二铵溶液，加入等量蒸馏水配成），分别调整温度至（25±0.1）℃，在校准用黏度计测定其流出时间，然后在测定黏度计中测定同一甘油水溶液流出的时间。用下面公式计算黏度常数：

$$f_n=t_{kg}/t_{ng}$$

$$h_n=f_n/t_{kced}$$

式中 t_{kg}——甘油水溶液从校准黏度计中流出的时间，s；

t_{ng}——甘油水溶液在测定用黏度计中流出的时间，s；

t_{kced}——稀铜乙二铵溶液在校准黏度计中流出的时间，s；

f_n——黏度计因子；

h_n——黏度计常数。

注：25 ℃的蒸馏水在校对用黏度计中流出的时间约为 60 s；

3.14.2.2 试料准备

按实验 1 中规定的方法准备试料。

3.14.3 测定方法

根据浆的不同黏度，按表 3-4 所示，称取一定量的试料（称准至 0.0005 g）于试料溶解瓶中（同时另取试料测定水分），加入 2～3 块紫铜片。用移液管吸取 25 ml 1.0 mol/L 铜乙二胺溶液于瓶中，并把全部存留之气体排除，反复剧烈摇荡至试料完全溶解，一般低黏度浆的需摇 3 min 即可，调整溶液温度至 25 ℃。

表 3-4 试料确定

$[\eta]$/(cm^3/g)	浆液/(g/100 ml)	绝干浆重/g
400～650	0.5	0.25
650～850	0.1	0.20
850～1100	0.3	0.15

注：$[\eta]$——特性黏度。

仔细倒出部分溶液于测定用黏度计中，开动自动循环保温器，保持温度 5 min。然后测定（25±0.1）℃时流出时间（用秒表计时）读数至±0.2 s。平行测定三次，由其平均值计算相对黏度。

3.14.4 结果计算

3.14.4.1 纸浆黏度计算

由下式计算浆的相对黏度（$\eta_{相对}$）

$$\eta_{相对}=h_n\times t_n$$

式中 h_n——黏度计常数，s^{-1}；

t_n——试料溶液流出时间，s。

由 $\eta_{相对}$ 值在表 3-5 中查出相应的 $[\eta]c$ 值，在通过绝干试料重和溶液体积（50.0 ml）计算出浆的浓度 c。$[\eta]c$ 值被 c 除得特性黏度 $[\eta]$（ml/g）。

3.14.4.2 纸浆平均聚合度 D_P 的计算

按 Immergut 等提出的公式：

$$D_P^{0.905}=0.75\ [\eta]$$

由特性黏度值，即可求出纸浆的平均聚合度。

当 $[\eta]$ <1100 ml/g 时，两次平行试验间允许的公差小于 2%；$[\eta]$ <700 ml/g 时，要求误差小于 1%；$[\eta]$ >1100 ml/g 时，允许有较大的误差。

计算示例如下。

$$\eta_{相对}=8.20 \qquad c=0.004\ g/ml$$

由表 3-5 查得 $[\eta]c=2.961$

$[\eta]=2.961/0.004=740$ ml/g

将 $[\eta]$ 代入下面公式：

$D_P^{0.905}=0.75\ [\eta]$

$\lg D_P^{0.905}=\lg 0.75\ [\eta]$

$0.905\lg D_P=\lg(0.75\times 740)$

$\lg D_P=\lg(0.75\times 740)/0.905$

$D_P=1077$

注：在该黏度计的要求的条件下，测定结果的准确度随所用纸浆的黏度的大小而有差异。当纸浆的特性黏度 $[\eta]$ 小于 100 ml/g 时，测定结果误差不大于 2%；$[\eta]$ <700 ml/g 时，测定结果误差小于 1%；$[\eta]$ >1100 ml/g 时，测定结果误差较大。因此在进行测定时，必须根据纸浆特性黏度 $[\eta]$ 的大小，选择适宜的浓度 c 以保证测定结果的准确性。

纸浆浓度的测定。浓度的确定，取决于所用纸浆的特性黏度。$[\eta]$ 较高的纸浆，c 要小一些，$[\eta]$ 较低的纸浆，c 要较大一些，以满足对纸浆特性黏度和纸浆浓度的乘积 $[\eta]c$ 为 3±0.5 的条件。

对 $[\eta]$ 在 400～1100 ml/g 的纸浆，按表 3-4 给定的数据选择 c；

对 $[\eta]$ >11 000 ml/g 的纸浆，c 适当选低些，使 $[\eta]c$ 乘积尽量接近于 3.0；

对 $[\eta]$ <400 ml/g 的纸浆，c 要适当选高些，但在此情况下，即使 $[\eta]c$ 乘积已低于 3.0，也不要采用 0.5%以上的浓度。

对未知近似的黏度纸浆浓度的确定。根据所用纸浆的品种，先估计一黏度（或聚合度）值。由 3-4 查出相应的浆的浓度和浆重：如浆浓为 0.2000 g/100 ml，按此测得 $\eta_{相对}=6.12$，查表 3-5 得 $[\eta]c=2.453$，$[\eta]c<2.5$ 不符合 $[\eta]c=3.0\pm0.5$ 的要求，应再按 $[\eta]c=3$ 计算一浓度，将 $[\eta]=2.453/0.002\ 000=1227$ ml/g 代入 $[\eta]c=3$ 式中，则求得 $c=3/1227=0.002\ 445$ g/ml，再按计算得出的浓度称料，即可符合要求。

铜乙二胺溶液的配制

a. 配制。溶解 250 g 化学纯硫酸铜于 2 L 热蒸馏水的烧杯中，加热至沸，慢慢加入浓氨水并不断搅拌，至溶液用石蕊试纸后呈弱碱性为止（约需加入浓氨水 115 ml），静置使沉淀下降用倾斜法洗涤沉淀，先用热蒸馏水洗涤四次，再用冷蒸馏水洗涤两次，每次约用 1 L 蒸馏水，最后加入足够的冷蒸馏水至沉淀物体积为 1.5 ml，冷却至 20 ℃以下（最好在 10 ℃以下），然后在剧烈搅拌下慢慢加入 850 ml 冷的 20%氢氧化

钠溶液，用倾泻法用蒸馏水洗涤沉淀出的氢氧化铜。至沉淀用酚酞溶液检查无色为止。用足够的水制备好氢氧化铜（沉淀物）移入，1 L 棕色广口瓶中至体积为 700 ml，然后加入 110 g 乙二胺（以 100%计），摇动使之溶解，将配好的溶液静止 1～2 d 后，用虹吸法吸出上部溶液。置于棕色试剂瓶之中，以备标定。

b. 标定。用移液管吸取 25 ml 配置好的溶液于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。吸取 25 ml 稀释液于 250 ml 带磨口塞的三角瓶中，加 3 g 固体碘化钾和 50 ml 2 mol/L 乙酸，塞紧瓶塞，摇匀后放置 5 min，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至棕色接近消失时，加 5 ml 淀粉溶液及 1 g 硫氰酸铵，继续滴定至蓝色消失。

另取 25 ml 稀释液于 250 ml 锥形瓶中，加四滴甲基橙指示剂。用 0.5 mol/L 硫酸指标滴定，颜色由深蓝色变为浓绿色，转为灰色，最后变为淡红色，即为滴定终点。

$$\text{乙二胺浓度 } c_3=\frac{c_1V_1-2c_2V_2}{2V}$$

$$\text{铜浓度 } c_4=\frac{c_2V_2}{V}$$

$$R=\frac{c_3}{c_4}$$

式中 V_1——滴定时耗用的 0.5 mol/L 硫酸溶液的体积，ml；

V_2——滴定时耗用的硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

V——滴定时耗用的铜乙二胺溶液的体积，ml；

c_1——硫酸溶液的物质的量浓度；

c_2——硫代硫酸钠溶液的物质的量浓度；

c_3——铜乙二胺溶液中乙二胺的物质的量浓度；

c_4——铜乙二胺溶液中铜的物质的量浓度；

R——乙二胺与铜的摩尔比。

R 要求为 2.00±0.04，铜的浓度 c_4 为 1.00±0.02 mol/L，若分相结果 $R<2$，$c_3>1$ mol/L，说明乙二胺和水量不够，这时可按下式结果计算，加入一定量的乙二胺和蒸馏水以配置所需浓度的铜乙二胺溶液。

① 需加入乙二胺的量 $V_{乙二胺}$

$$V_{乙二胺}=6(2c_4-c_3)V_{原}/A$$

式中 $V_{原}$——原始溶液的体积，ml；

A——乙二胺的百分含量。

② 需配制的铜乙二胺溶液总量 $V_{总}$

$$V_{总}=c_4V_{原}$$

③ 需加入的蒸馏水的量 $V_{水}$

$$V_{水}=V_{总}-(V_{乙二胺}+V_{原})$$

$$\eta_{相对}=[\eta]c$$

表 3-5 [η]c 值

$\eta_{相对}$ \ $[\eta]c$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
5.0	2.119	2.122	2.125	2.129	2.132	2.135	2.139	2.142	2.145	2.148
5.1	2.151	2.154	2.158	2.16	2.164	2.167	2.172	2.173	2.176	2.18
5.2	2.183	2.186	2.19	2.192	2.195	2.197	2.203	2.203	2.206	2.212
5.3	2.212	2.215	2.219	2.221	2.224	2.227	2.231	2.234	2.236	2.243
5.4	2.243	2.246	2.249	2.252	2.255	2.258	2.261	2.264	2.267	2.273
5.5	2.273	2.276	2.279	2.282	2.285	2.288	2.291	2.294	2.297	2.303
5.6	2.303	2.303	2.309	2.312	2.315	2.318	2.321	2.324	2.326	2.329
5.7	2.332	2.335	2.333	2.311	2.344	2.347	2.350	2.353	2.355	2.353
5.8	2.361	2.364	2.367	2.37	2.373	2.376	2.379	2.382	2.384	2.387
5.9	2.394	2.393	2.396	2.402	2.403	2.405	2.408	2.411	2.414	2.417

续表

$\eta_{相对}$ \ $[\eta_c]$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
6.0	2.419	2.422	2.425	2.423	2.431	2.433	2.136	2.439	2.412	2.444
6.1	2.447	2.45	2.453	2.456	2.458	2.161	2.464	2.167	2.47	2.172
6.2	2.175	2.478	2.481	2.483	2.486	2.489	2.192	2.494	2.497	2.502
6.3	2.503	2.505	2.508	2.511	2.513	2.515	2.518	2.521	2.524	2.526
6.4	2.529	2.532	2.534	2.537	2.54	2.542	2.545	2.547	2.55	2.553
6.5	2.555	2.558	2.561	2.563	2.566	2.568	2.571	2.574	2.576	2.579
6.6	2.581	2.581	2.587	2.59	2.592	2.595	2.597	2.6	2.603	2.605
6.7	2.608	2.61	2.613	2.615	2.618	2.62	2.623	2.625	2.627	2.633
6.8	2.633	2.635	2.637	2.64	2.643	2.645	2.648	2.65	2.653	2.655
6.9	2.658	2.66	2.663	2.665	2.668	2.67	2.673	2.675	2.678	2.683
7.0	2.683	2.685	2.687	2.690	2.693	2.695	2.688	2.700	2.702	2.705
7.1	2.707	2.71	2.712	2.714	2.717	2.719	2.721	2.724	2.726	2.729
7.2	2.731	2.733	2.736	2.738	2.74	2.743	2.745	2.748	2.75	2.752
7.3	2.755	2.757	2.76	2.762	2.764	2.767	2.769	2.771	2.774	2.776
7.4	2.779	2.781	2.783	2.786	2.788	2.79	2.793	2.795	2.799	2.804
7.5	2.802	2.805	2.807	2.809	2.812	2.814	2.816	2.819	2.821	2.823
7.6	2.826	2.828	2.83	2.833	2.835	2.837	2.84	2.842	2.844	2.847
7.7	2.849	2.851	2.854	2.856	2.858	2.86	2.863	2.865	2.868	2.873
7.8	2.873	2.875	2.877	2.879	2.881	2.884	2.887	2.889	2.891	2.893
7.9	2.895	2.898	2.9	2.902	2.905	2.907	2.909	2.911	2.913	2.915
8.0	2.918	2.92	2.922	2.924	2.926	2.928	2.931	2.933	2.935	2.997
8.1	2.939	3.942	2.944	2.946	2.948	2.95	2.952	2.955	2.957	2.959
8.2	2.961	2.963	2.966	2.968	2.971	2.972	2.974	2.978	2.979	2.981
8.3	2.983	2.985	2.987	2.96	2.992	2.994	2.996	2.998	3.003	3.002
8.4	3.004	3.006	3.008	3.01	3.012	3.015	3.017	3.019	3.021	3.023
8.5	3.025	3.027	3.029	3.031	3.033	3.035	3.037	3.04	3.042	3.044
8.6	3.046	3.048	3.05	3.052	3.054	3.056	3.058	3.06	3.062	3.064
8.7	3.067	3.069	3.071	3.073	3.075	3.077	3.079	3.081	3.083	3.085
8.8	3.087	3.089	3.092	3.094	3.096	3.098	3.101	3.102	3.104	3.106
8.9	3.108	3.11	3.112	3.114	3.116	3.118	3.124	3.122	3.124	3.126
9.0	3.128	3.130	3.132	3.134	3.136	3.133	3.140	3.142	3.144	3.164
9.1	3.148	3.150	3.152	3.154	3.156	3.158	3.161	3.162	3.164	3.166
9.2	3.168	3.170	3.172	3.174	3.176	3.178	3.180	3.182	3.184	3.186
9.3	3.188	3.190	3.192	3.191	3.196	3.198	3.200	3.202	3.204	3.186
9.4	3.203	3.210	3.212	3.214	3.215	3.217	3.219	3.221	3.223	3.206
9.5	3.227	3.229	3.231	3.233	3.235	3.237	2.239	3.211	3.242	3.225
9.6	3.246	3.218	3.25	3.253	3.254	3.256	3.258	3.26	3.262	3.244
9.7	3.266	3.263	3.269	3.271	3.273	3.275	3.277	3.279	3.281	3.264
9.8	3.285	3.287	3.289	3.291	3.293	3.295	3.297	3.298	3.302	3.283
9.9	3.304	3.305	3.307	3.309	3.311	3.313	3.316	3.318	3.320	3.321
10	3.326	3.344	3.363	3.379	3.399	3.116	3.434	3.452	3.169	3.487
11	3.504	3.521	3.538	3.554	3.569	3.588	3.604	3.619	3.636	3.643
12	3.66	3.684	3.699	3.716	3.729	3.747	3.762	3.777	3.792	3.807
13	3.82	3.837	3.852	3.866	3.881	3.895	3.910	3.924	3.933	3.952
14	3.96	3.979	3.991	4.008	4.021	4.035	4.048	4.062	4.075	4.090
15	1.101	1.115	4.130	4.111	4.153	4.170	1.180	4.192	4.204	1.220
16	1.230	1.212	4.254	4.270	4.280	4.291	1.303	4.315	4.337	4.349
17	4.351	4.362	1.374	1.386	4.397	1.410	1.120	4.432	4.443	1.455
18	4.466	1.177	4.188	4.499	4.510	1.521	1.532	4.543	1.554	4.565
19	4.576	4.586	4.597	1.608	4.618	4.639	4.639	4.649	4.659	1.669

3.14.5 思考题

① 浆料黏度和聚合度的大小对成纸性能有何影响?

② 纸浆条件对化学浆的黏度和聚合度有何影响?

③ 过煮或过漂的浆料和仪器黏度和聚合度为何大大下降?

第 4 章　化工原料分析

4.1　烧　　碱

烧碱即工业用氢氧化钠，亦叫苛性碱或火碱。烧碱中主要杂质为碳酸钠、氯化钠、硫酸钠、铁铝氧化物等。纸厂用烧碱主要测定其总碱量、活性碱量，用以计算制备蒸煮液或熬制松香胶的用碱量。

烧碱具有强烈的腐蚀性，化学性质活泼，易吸收水蒸气而潮解，吸收二氧化碳而生成碳酸盐。

$$2NaOH+CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

因此，采样和称样时要迅速准确，绝对避免长时间暴露于空气中。

测定烧碱中氢氧化钠及碳酸钠含量的较好方法是先用标准酸滴定其总碱量，再取另一试样，先用氯化钡除去碳酸根，然后吸取上层清液（或过滤），测定其氢氧化钠含量。

$$Na_2CO_3+BaCl_2 \longrightarrow 2NaCl+BaCO_3\downarrow$$

4.1.1　样品制备

精确称取 5 g 试样于 500 ml 容量瓶中，加入新煮沸并已冷却到 50～60 ℃的不含二氧化碳的蒸馏水约 200 ml，用橡皮塞塞紧，匀至全溶，冷至室温后，再加入新煮沸而已冷却的蒸馏水稀释至其刻度，摇匀备用。

4.1.2　分析项目

4.1.2.1　总碱量

(1) 测定方法　用移液管吸取 50 ml 上述试液，置于 300 ml 的锥形瓶中，加入 1～2 滴 0.1%甲基橙指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴至恰现红色。

(2) 结果计算

$$\text{总碱度（以 } Na_2O \text{ 计）} = \frac{cV\times 0.031}{G\times\frac{50}{500}}\times 100\%$$

式中　V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.031——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的氧化钠的质量。

4.1.2.2　氢氧化钠

(1) 测定方法　用移液管吸取 50 ml 上述试液于 250 ml 容量瓶中，加入 20 ml 10%氯化钡溶液，摇匀。再加入新煮沸而已冷却的蒸馏水稀释至其刻度，摇匀，静置，以便碳酸钡沉淀下降。

吸取容量瓶中的澄清液 100 ml 于 300 ml 的锥形瓶中，加入 5 滴酚酞酒精溶液作指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色消失。

(2) 结果计算

$$\text{氢氧化钠含量}=\frac{cV\times 0.04}{G\times\frac{50}{500}\times\frac{100}{250}}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.04——与 1 ml 1 mol/L 盐酸标准溶液相当的氢氧化钠的质量。

4.1.2.3 碳酸钠

将上述所测得的总碱度及氢氧化钠换算成以碳酸钠表示的百分含量。由总碱度减去氢氧化钠，即得碳酸钠百分含量。

$$\text{碳酸钠}(\%)=Na_2O(\%)\times\frac{Na_2CO_3}{Na_2O}-NaOH(\%)\times\frac{Na_2CO_3}{2NaOH}$$

$$=Na_2O(\%)\times 1.7099-NaOH(\%)\times 1.3249$$

4.1.2.4 氯化钠

测定方法系在酸性溶液中加过量硝酸银溶液于试样中，使其中氯化物沉淀为氯化银。再用硫氰化铵溶液反滴定过剩的硝酸银，以铁铵矾饱和溶液为指示剂，当溶液中有微过量的硫氰化铵时，就会与铁作用形成红色的硫氰化铁，即示终点。

(1) 测定方法 用移液管吸取 50 ml 试液于 300 ml 锥形瓶中，加入新煮沸而已冷却的浓硝酸 5 ml，再加入 5ml 硝基苯及 2ml 铁铵矾饱和溶液。由滴定管中滴入 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液至氯化物沉淀完全后再多加 1～2 ml，剧烈摇匀，使氯化银沉淀凝聚而集于瓶底，再由另一滴定管中滴入 0.1 mol/L 硫氰化铵标准溶液至恰现红色。

(2) 结果计算

$$\text{氯化钠含量}=\frac{(cV-c_1V_1)\times 0.05845}{G\times\frac{50}{500}}\times 100\%$$

式中 V——加入的硝酸银标准溶液体积，ml；

c——硝酸银标准溶液的物质的量浓度；

V_1——滴定时所耗用的硫氰化铵溶液体积，ml；

c_1——硫氰化铵标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.05845——与 1 ml 1 mol/L 硝酸银溶液相当的氯化钠的质量。

注：1. 此法需在酸性溶液中进行，否则硝酸银及氯化银都易转化为黑色的氧化银沉淀。

2. 加热煮沸浓硝酸是为了避免带入氯离子以及为取得性质较稳定的恒沸点溶液。

3. 加入硝基苯目的在于使氯化银沉淀迅速凝聚，降低其吸附能力而使滴定终点易观察，否则氯化银能吸附硫氰化铁而造成误差。

4.1.2.5 三氧化二铁

测定方法是基于三价铁离子在有过量无机酸存在下，能与硫氰酸根离子按下式生成不离解的硫氰酸铁，因而使溶液呈红色。

$$Fe^{3-}+3CNS^-\rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

可用比色法测定。

(1) 试剂　标准铁溶液。精确称取 0.0604 g 硫酸高铁铵 [$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] 溶于以 4 ml 硫酸（相对密度 1.84）酸化过的少量水中，移入 1000 ml 容量瓶，以水稀释至刻度。此液 1 ml 等于 0.000 01 g Fe_2O_3。

(2) 测定方法　用称量瓶称取约 10 g 烧碱（称准至 0.1 g）置于 250 ml 烧杯中，加 100 ml 蒸馏水溶解，以石蕊试液为指示剂，加盐酸中和，再加浓硝酸 5～6 滴氧化，煮沸 5 min，冷却，移入 250 ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀备用。

用移液管吸取上述溶液 10 ml，注入 50 ml 具有磨口玻塞的比色管中，加入 0.25 ml 浓硝酸、0.25 ml 20%硫酸、5 ml 15%硫氰化铵溶液，以蒸馏水稀释至刻度，将溶液混合均匀。

在另一同样比色管中，加入 10 ml 蒸馏水及同样量的硝酸、硫酸、硫氰化铵，再以微量滴定管加入标准铁溶液至两个比色管颜色相同为止。加蒸馏水使两个比色管体积相同。比色应在将两管摇荡均匀后进行。

(3) 结果计算

$$三氧化二铁含量=\frac{V\times 0.000\ 01}{G\times\frac{10}{250}}\times 100\%$$

式中　V——比色时耗用标准铁溶液体积，ml；

G　-试样质量，g；

0.000 01——1 ml 标准铁溶液含三氧化二铁的质量。

4.2　纯　　碱

工业用碳酸钠叫纯碱，又叫苏打，主要杂质为氯化钠、碳酸氢钠、硫酸钠以及铁盐等。纸厂应用其制备蒸煮液和熬制松香胶。熬胶用的纯碱，最忌含有过多的钙盐或镁盐。因为钙、镁离子易与松香作用，生成不溶性的钙皂或镁皂，影响施胶效果，重者还会引起树脂障碍。

碳酸钠易自空气中吸收水分和二氧化碳，使得部分碳酸钠变成碳酸氢钠。因此，一般除分析碳酸钠外，还应分析碳酸氢钠含量。

4.2.1　水不溶物

4.2.1.1　测定方法

称取 10 g 经过干燥的试样（称准至 0.01 g）置于 600 ml 的烧杯中，加入约 400 ml 新煮沸的蒸馏水，继续煮沸 10 min，静置片刻，以便残渣沉积。用已恒重的 $1G_2$ 玻璃滤器过滤，再用热水洗涤烧杯及滤器至洗液不呈碱性反应为止。吸干滤液，将滤器移入烘箱，于 100～150 ℃烘干至恒重，滤器所增加的质量即为水不溶物。

移滤液及洗液于 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。保留此溶液以备测定下列各项之用。

4.2.1.2　结果计算

$$水不溶物含量（以\ Na_2O\ 计）=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100\%$$

式中　G_1——盛有烘干残渣的滤器质量，g；

G_2——滤器质量，g；

G——试样质量，g。

4.2.2 总碱量

4.2.2.1 测定方法

用移液管吸取上述试液 50 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加入 50 ml 蒸馏水及 1～2 滴甲基橙指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至恰现红色。

4.2.2.2 结果计算

$$\text{总碱度(以 } Na_2O \text{ 计)} = \frac{cV \times 0.031}{G \times \frac{50}{1000}} \times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——测定水不溶物的样品质量，g；

0.031——与 1 ml 1 mol/L 盐酸所相当的氧化钠的质量。

4.2.3 碳酸钠及碳酸氢钠

测定方法基于碳酸钠易溶于水中而发生水解，使溶液呈强碱性。以酚酞为指示剂，用酸滴定碳酸钠使其变成碳酸氢钠。再以甲基橙为指示剂，继续用酸滴定至全部中和。

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

4.2.3.1 测定方法

吸取试液 50 ml 于 250 ml 锥形瓶中，以不含二氧化碳的蒸馏水稀释到约 100 ml，以酚酞为指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色消失。所用盐酸溶液的体积 V_1 即为中和一半碳酸钠所消耗的量。

4.2.3.2 结果计算

$$\text{碳酸钠含量} = \frac{2cV_1 \times 0.053}{G \times \frac{50}{1000}} \times 100\%$$

式中 $2V_1$——中和碳酸钠所耗用盐酸标准溶液体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——测定水不溶物的试样质量，g；

0.053——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的碳酸钠的质量。

根据上述测定，可以明显看出，用于测定碳酸氢钠所消耗的盐酸量应为 $V-2V_1$ 则：

$$\text{碳酸氢钠含量} = \frac{(V-2V_1)c \times 0.084}{G \times \frac{50}{1000}} \times 100\%$$

式中 V——滴定总碱量所耗用的盐酸溶液体积，ml；

0.084——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的碳酸氢钠的质量；

G、c、$2V_1$——与上式同。

4.2.4 硫酸钠

4.2.4.1 测定方法

称取 10 g 经过干燥的试样（称准至 0.001 g），置于 250 ml 烧杯中，用 60 ml 水溶解，加 5 滴饱和溴水，煮沸，冷却后以石蕊试纸作指示剂，用 6 mol/L 盐酸中和，然后再加过量盐酸 1 ml，加热至溴的气味消失。必要时进行过滤，将滤液稀释至 100 ml，加热煮沸，加 5 ml 10%氯化钡溶液，搅拌后静置 18～20 h，或于水浴上加热半小时后再静置 1～2 h。用

细密定量滤纸过滤，沉淀以冷水洗涤至无氯根为止（用10%硝酸银试验）。将沉淀物干燥，低温炭化后，移入高温炉，在800～850 ℃灼烧至恒重。

4.2.4.2 结果计算

$$硫酸钠含量=\frac{G_1\times 0.6086}{G}\times 100\%$$

式中 G_1——灼烧后沉淀质量，g；

G——试样质量，g；

0.6086——硫酸钡的质量换算为硫酸钠的系数。

4.2.5 氯化物及铁的测定

请参考烧碱分析

4.3 硫 化 钠

硫化钠俗称硫化碱，它多由芒硝与煤粉熔融而制得

$$Na_2SO_4+2C\longrightarrow Na_2S+2CO_2$$

它易溶于水中，水解生成酸式硫化钠及氢氧化钠，而使溶液呈强碱性

$$Na_2S+H_2O\rightleftharpoons NaOH+NaSH$$

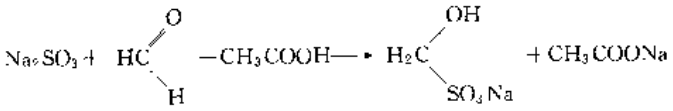
硫化钠在空气中易被氧化为硫酸钠、硫代硫酸钠等。硫化钠常含的杂质为硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠等。

分析硫化钠可采用碱定量法，但硫化钠所含杂质中，如亚硫酸钠、硫代硫酸钠亦能与碘反应。因此，在测定杂质时，首先用硫酸锌使硫化钠按下式反应，沉淀为硫化锌而滤去

$$Na_2S+ZnSO_4\longrightarrow ZnS\downarrow+Na_2SO_4$$

留在滤液中的亚硫酸钠及硫代硫酸钠可用碘定量法测定。但因碘在强碱性滤液中亦能与碱起作用，所以滤液要先用醋酸中和，再注入过量碘溶液，使与亚硫酸钠及硫代硫酸钠起反应。过量的碘用硫代硫酸钠进行反滴定。由此求得亚硫酸钠及硫代硫酸钠总量。

在测定硫代硫酸钠时，利用亚硫酸钠与甲醛在醋酸中作用，能生成不与碘起作用的甲醛-亚硫酸氢钠化合物：



此后用碘滴定，即可求得硫代硫酸钠量。

精确称取10 g试样（尽可能迅速称取）于400 ml烧杯中，加入200 ml新煮沸的蒸馏水，搅拌至全溶。滤入1000 ml容量瓶中，以热水洗涤滤纸及漏斗5～8次，所有洗液皆使其流入容量瓶中。冷后，加入新煮沸而已冷却的蒸馏水稀释至其刻度，摇匀备用。

4.3.1 硫代硫酸钠

4.3.1.1 测定方法

用移液管吸取100 ml试液于250 ml容量瓶中，加入30 ml 10%硫酸锌溶液，摇匀后，再加入10 ml 5%甘油水溶液（防止亚硫酸钠被氧化）。用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，静置30 min，以便沉淀下降。用干的滤纸及漏斗将溶液滤入一洁净、干燥的锥形瓶中，弃去最初的少量滤液，保留其余部分，备测定下列各项目之用。

用移液管吸取100 ml滤液于250 ml锥形瓶中，加入5 ml 40%甲醛水溶液、100 ml

20%醋酸溶液及 2～3 ml 淀粉指示剂，用 0.05 mol/L 碘标准溶液滴定至恰现蓝色。

4.3.1.2 结果计算

$$硫代硫酸钠含量=\frac{cV\times 0.3162}{G\times\frac{100}{1000}\times\frac{100}{250}}\times 100\%$$

式中 V——滴定所耗用的碘标准溶液的体积，ml；

c——碘标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.3162——与 1 ml 0.5 mol/L 碘溶液相当的硫代硫酸钠质量。

4.3.2 亚硫酸钠＋硫代硫酸钠

4.3.2.1 测定方法

准确吸取 25 ml 0.05 mol/L 碘标准溶液，置入 300 ml 具有磨口玻塞的锥形瓶中，加入 10 ml 20%醋酸溶液，然后用移液管吸取 100 ml 上述保留的滤液，注入锥形瓶中，塞紧瓶塞，摇匀。用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行反滴定。在快达终点时，加入 2～3 ml 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失。

4.3.2.2 结果计算

$$(亚硫酸钠+硫代硫酸钠)含量(以\ Na_2O\ 计)=\frac{\left(cV-\frac{1}{2}c_1V_1\right)\times 0.126}{G\times\frac{100}{1000}\times\frac{100}{250}}\times 100\%$$

式中 V——加入碘标准溶液的体积，ml；

c——碘标准溶液的物质的量浓度；

V_1——滴定所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.126——与 1 ml 0.5 mol/L 碘溶液相当的亚硫酸钠质量。

4.3.3 亚硫酸钠

根据已测得亚硫酸钠及硫代硫酸钠总量（以 Na_2SO_3 计）与硫代硫酸钠量（以 Na_2SO_3 计）之差，而求得之。

$$亚硫酸钠含量=(Na_2SO_3+Na_2S_2O_3)(\%)-Na_2S_2O_3(\%)\times 0.3987$$

式中 0.3987——硫代硫酸钠换算成亚硫酸钠的换算系数。

4.3.4 总还原物

硫化碱中所能被碘所氧化的物质（硫化钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠）叫总还原物，通常以硫化钠表示。

4.3.4.1 测定方法

准确吸取 50 ml 0.05 mol/L 碘标准液，置于 500 ml 具有磨口玻塞的锥形瓶中，加入 20 ml 20%醋酸及 200 ml 蒸馏水，然后用移液管吸取 25 ml 样品溶液注入锥形瓶中，塞紧瓶塞，摇匀。用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行反滴定，快到终点时，加入 1 ml 淀粉指示剂，再继续滴定至蓝色消失。

4.3.4.2 结果计算

$$硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠含量(以\ Na_2S\ 计)=\frac{(cV-c_1V_1)\times 0.039\ 03\times 100}{G\times\frac{25}{1000}}$$

式中 V——加入碘标准溶液的体积，ml；

c——碘标准溶液的物质的量浓度；

V_1——滴定所耗用的硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.039 03——与 1 ml 0.5 mol/L 碘溶液相当的硫化钠质量。

4.3.5 硫化钠

根据已测得的硫化钠、亚硫酸钠及硫代硫酸钠总量（以 Na_2S_3 计）减去试样中所含有的亚硫酸钠与硫代硫酸钠量（以 Na_2S_3 计），而求得。

$$\text{硫化钠含量}=(Na_2S、Na_2SO_3、Na_2S_2O_3)(\%)-0.619\times Na_2SO_3(\%)-0.247\times Na_2S_2O_3(\%)$$

式中 0.619——亚硫酸钠换算成硫化钠的换算系数；

0.247——硫代硫酸钠换算成硫化钠的换算系数。

4.3.6 铁

测定方法基于高铁离子与硫氰酸根离子作用，依溶液中硫氰酸根离子浓度的不同，可生成数种红色络合物，其组成可用 $[Fe(GNS)]^{+3-n}$ 来表示（n 可从 1 至 6）。

本法可测定 50 ml 溶液中含有 2 μg 铁。当用异戊醇或乙醚萃取生成的硫氰酸铁络合物时，灵敏度还可以提高。

4.3.6.1 试剂

标准铁比色液—用测化学浆中灰分中铁含量所用标准铁溶液的配制。1 ml 溶液含铁(Fe)=0.000 01 g，此液只限于制备的当日使用。

4.3.6.2 测定方法

称取约 1 g 试样（称准确至 0.0002 g），用蒸馏水洗入 100 ml 容量瓶内，加水稀释至近刻度，冷至室温，加水至刻度，摇匀备用。

用移液管吸取试液 10 ml，放入 100 ml 烧杯中，用移液管加入 3%过氧化氢溶液 2.5～3.0 ml，再加数滴 20%硫酸溶液，将此溶液放在水浴上加热 1 h 至不再发生气泡为止。将杯中溶液移入 100 ml 容量瓶中，冷至室温后加蒸馏水至刻度，摇匀。

在 50 ml 的比色管中，用移液管加入制得的溶液 10 ml，加 30%硫氰化铁溶液 4 ml，20%硫酸溶液 1 ml，异戊醇或乙醚 10 ml。在另外一个同样的比色管中放入 10 ml 水及同量的硫酸、硫氰化铵、异戊醇或乙醚。用微量滴定管一滴一滴地加入标准铁溶液至两个比色管中醇层或醚层颜色相同为止（可加蒸馏水平衡两个比色管的体积至相同），每次比色在两个比色管振荡后进行比较。

4.3.6.3 结果计算

$$\text{铁含量}=\frac{V\times 0.000\ 01}{G\times\frac{10}{100}\times\frac{10}{100}}\times 100\%$$

式中 V——消耗标准铁溶液的体积，ml；

G——试样质量，g；

0.000 01—— 1 ml 标准铁溶液含铁质量。

注：使用乙醚时不得将量筒摇晃，采用反复倒置以混匀。

4.4 芒　　硝

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 及 Na_2SO_4 都称为芒硝。其主要杂质为氯化物、水不溶物、游离酸和铁盐等。芒硝中硫酸钠的含量，决定了它在制浆时的使用价值。此外，其中氯化物、铁、钙等其他杂质含量亦不应过多，否则亦会影响蒸煮。

4.4.1　水分

精确称取 5～10 g 试样于扁形称量瓶中，并将其摊成薄层，于 100～105 ℃烘干 6 h，所失去的质量即为水分。

4.4.2　水不溶物

精确称取 20 g 试样于 100 ml 热水中，用已烘干并称量的滤纸过滤，再用热水洗涤至洗液不含有硫酸根（用 10%氯化钡检验）。将滤纸及残渣置于扁形称量瓶中，移入烘箱，于 100～105 ℃烘干至恒重。滤纸所增加的质量即为水不溶物。集滤液及洗液于 500 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，备测定下列项目之用。

4.4.3　游离酸

芒硝中游离酸主要为硫酸，利用中和法来测定。

4.4.3.1　测定方法

吸取 50 ml 测定水不溶物所保留的滤液于 250 ml 的锥形瓶中，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至恰现橙黄色。

4.4.3.2　结果计算

$$\text{游离酸含量(以 } H_2SO_4 \text{ 计)} = \frac{cV \times 0.049}{G \times \frac{50}{500}} \times 100\%$$

式中　V——滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.049——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液相当的硫酸质量。

4.4.4　氯化钠

测定原理同烧碱中氯化钠的测定。

4.4.4.1　测定方法

吸取 100 ml 测定水不溶物所保留的滤液于 250 ml 锥形瓶中，加入 5 ml 新煮沸而已冷却的浓硝酸，再加入 5 ml 硝基苯及 2 ml 铁铵矾饱和溶液，由滴定管中滴入 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液至沉淀完全后，再多加 1～2 ml，剧烈摇荡使氯化银凝聚。再由另一滴定管中滴入 0.1 mol/L 硫氰化铵标准溶液至恰现红色。

4.4.4.2　结果计算

$$\text{氯化钠含量} = \frac{(cV - c_1V_1) \times 0.058\,45}{G \times \frac{100}{500}} \times 100\%$$

式中各符号表示的意义参阅烧碱中氯化钠的测定。

4.4.5　硫酸钠

4.4.5.1　测定方法

吸取测定水不溶物的滤液 100 ml 于烧杯中，加热至沸腾，再加 10%的氨溶液 10 ml 和

1～2 g 碳酸铵，倒入 250 ml 容量瓶中。冷却后，加蒸馏水至刻度，摇匀，静置澄清后，取 50 ml 透明溶液，放入已知质量的大瓷坩埚中，再加 0.2～0.3 g 硫酸铵，置水浴上蒸干，然后小心灼烧，逐渐提高温度达红热，至恒重为止。

4.4.5.2 结果计算

$$\text{硫酸钠含量}=\frac{G_1}{G\times\frac{100}{500}\times\frac{50}{250}}\times 100\%-1.215A$$

式中 G_1——灼烧后硫酸钠质量，g；

G—— 样品质量，g；

A——上述测定之氯化钠含量，%；

1.215——氯化钠换算为硫酸钠的系数。

4.5 生 石 灰

煅烧石灰石即可制得生石灰，其主要成分为氧化钙（CaO），此外含有未煅烧完全的石灰石，以及少量硅、镁、铁、铝的氧化物或盐类。所有这些杂质的分析，可参阅石灰石分析方法进行。

生石灰用于苛化和蒸煮草浆。工厂中主要分析其有效石灰的含量。

测定方法是基于氧化钙在水中溶解度很小，加入蔗糖，就可使它结合成溶解度较大的蔗糖钙：

$$\underset{\text{蔗糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+CaO+2H_2O\longrightarrow\underset{\text{蔗糖钙}}{C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO\cdot 2H_2O}$$

再用酸滴定蔗糖钙中的氧化钙，即可求得有效石灰含量：

$$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO\cdot 2H_2O+2HCl\longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}+CaCl_2+3H_2O$$

4.5.1 测定方法

精确称取 0.4～0.5 g 研成细粉的试样（尽可能迅速称取）置于 250 ml 具有磨口玻塞的锥形瓶中。加入 4 g 化学纯蔗糖及 12～20 颗小玻璃球。然后加入新煮沸而已冷却的蒸馏水 40 ml，塞紧瓶塞，摇荡 15 min，加入数滴酚酞指示剂，由滴定管中滴入 0.5 mol/L 盐酸标准溶液至红色恰好消失，并能在 30 s 内不再现红色为止。

4.5.2 结果计算

$$\text{有效石灰含量}=\frac{cV\times 0.028\ 04}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c—— 盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.028 04——与 1 ml 1 mol/L 盐酸相当的氧化钙质量。

4.6 硫 铁 矿

硫铁矿的化学成分为 FeS_2，此外尚含有硒（Se）和其他矿物质。纸厂焙烧硫铁矿粉用其所生成的二氧化硫制备亚硫酸盐蒸煮液。若矿石中硫含量太低，则可能造成焙烧不正常。

$$4FeS_2+11O_2\xrightarrow{850\ ℃\text{焙烧}}2Fe_2O_3+8SO_2\uparrow$$

杂质硒是制备蒸煮液时的有害成分，一般要求其含量不超过 0.012%。硒含量较大将使相当数量的二氧化硫催化氧化为三氧化硫：

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂 Sc}} 2SO_3$$

这样在蒸煮药液中则有硫酸生成，因而可能造成纸浆“黑煮”，降低纸浆质量。

4.6.1 硫含量

测定硫铁矿中硫含量一般有“湿法”及“干法”两种。“湿法”系利用氧化剂，如王水等，使矿石中的硫转化为硫酸根：

$$FeS_2 + 15NO_3^- + 4Cl^- + 14H^+ \longrightarrow FeCl_4 + 15NO_2 + 2SO_4^{2-} + 7H_2O$$

根据硫酸根的量计算出硫含量。用此法测得的系总含硫量，包括有效硫及少量硫酸盐在内。

“干法”系将试样在空气流中灼烧，使硫成为二氧化硫，反应式如下：

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \uparrow$$

再让气态灼烧产物通过过氧化氢溶液，以便二氧化硫进一步氧化为硫酸：

$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

最后用碱液滴定生成的硫酸。这一方法所测得的是硫铁矿中的有效硫，也就是硫化物中的硫。制造亚硫酸盐蒸煮液时所利用的就是这部分硫。此法测定时的燃烧温度与硫铁矿在焙烧过程的温度接近。因此，其分析结果对生产实际具有直接的意义。

4.6.1.1 湿法

(1) 测定方法 称取干燥矿样 0.1～0.2 g（准确至 0.0002 g）置于 400 ml 高形烧杯中，以少量水润湿后，在搅拌下加入新配制的逆王水（3 份浓硝酸加 1 份浓盐酸）15～20 ml。盖上表面皿，静置至作用缓慢时，移置砂浴上加热。为了防止元素硫的析出，加氯酸钾 0.5～1 g，并经常摇动烧杯，直至残渣变为白色，蒸发至干。如还有较多的黑色残渣，可追加逆王水 20 ml，促使样品分解完全。稍冷后，再加浓盐酸 10 ml，蒸发至干。再加入浓盐酸 5 ml，重新蒸干，使硝酸完全除尽。然后加入盐酸（1∶1）10 ml，以溶解可溶性盐类。用热水仔细冲洗表面皿，洗液流入烧杯中，至溶液体积达到 300 ml 左右。将溶液加热至 60～70 ℃，加入浓氨水直至有微弱氨味，再过量 5 ml，放置 10 min 后过滤。

滤渣先以玻璃棒挑出于另一烧杯中，用热盐酸洗涤，溶解滤纸上沉淀物，全部沉淀酸化溶解后加水稀释至 300 ml，加热至 60～70 ℃，加入氨水作二次沉淀，以热水洗涤至无硫酸为止，合并二次滤液及洗液浓缩至 300 ml。

所得溶液以甲基红为指示剂，用盐酸中和至中性，并过量 3 ml，加热至沸腾，在不断搅拌下逐滴加入热至沸腾的 1%氯化钡溶液 100 ml。将带有硫酸钡沉淀的溶液在不断搅拌下煮沸 5 min，然后静置约 1 h。用定量滤纸过滤，沉淀用 50～60 ℃的热水洗涤至无 Cl^- 为止（用硝酸银溶液检验）。

将沉淀和滤纸一并移入已恒重的坩埚中，于电炉上炭化后放置于 800～900 ℃的高温炉中灼烧半小时。移入干燥器，冷却半小时后，称重。

(2) 结果计算

$$\text{总硫} = \frac{G \times 0.1373}{G_1} \times 100\%$$

式中 G——硫酸钡的质量；

G_1——试样质量；

0.1373——硫酸钡换算成硫的系数。

注：1. 矿样需在玛瑙研钵中研碎，至能通过 100 目筛，研磨时注意不可太快或压力太大，以免硫氧化成二氧化硫挥发损失。

2. 氧化析出的硫而加入氯酸钾，能与硫酸钡共沉淀，使结果偏高。

3. 用盐酸反复蒸发处理，使硝酸盐破坏，硅酸脱水成二氧化硅，可以过滤除去。

$$NO_3^- + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$$

4. 如灼烧后沉淀颜色为白色，这时可把坩埚冷却，加入数滴浓硫酸，小心加热，直到三氧化硫白烟不再发生为止。

4.6.1.2 干法

(1) 需用仪器 装置如图 4-1 所示。

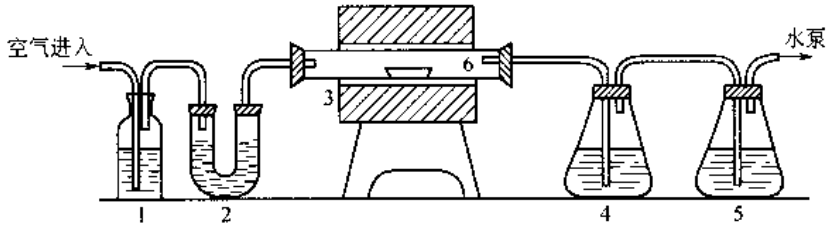


图 4-1 灼烧法测定硫铁矿的硫

1—250 ml 广口瓶，盛有 10%氢氧化钠溶液半满，用以吸收进入空气中的二氧化碳；2—U 形管，内盛有无水氯化钙，用以干燥进入燃烧管中的空气；3—管式高温炉及磁质燃烧管；4—150 ml 锥形瓶，内盛有 30 ml 3%的过氧化氢溶液；5—150 ml 锥形瓶，内盛有 20 ml 3%的过氧化氢溶液；6—瓷舟，内盛试样

(2) 需用试剂 3%过氧化氢溶液。量取 10 ml 过氧化氢（H_2O_2）于水中稀释至 100 ml，以酚红为指示剂用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液中和。

(3) 测定方法 精确称取 0.1 g 已研细至能通过 100 目筛的试样于瓷舟 6 中。将舟放进燃烧管 3 中央，塞紧两端橡皮塞。开动水泵，调节空气流入速度，使瓶 1 内每分钟约通过 150～180 个空气泡。同时应检查全部装置是否漏气，如漏气，则应用细石棉绳将燃烧管两端橡皮塞重新缠绕，并涂以石蜡。同时还应检查吸收瓶 4，5 是否漏气。接通电源，进行燃烧。待燃烧管内温度升至 800～850 ℃时，即应控制高温炉温度调节器，保持于此温度下灼烧 1 h。此时硫铁矿中的硫即被氧化为二氧化硫而进入吸收瓶 4 及 5 中，更进一步被过氧化氢氧化为硫酸。待规定时间到达后，停止灼烧。将吸收瓶 4 及 5 中溶液合在一起，加入 3～4 滴酚红指示剂，用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至恰现微红色。

(4) 结果计算

$$\text{硫含量} = \frac{cV \times 0.016}{G} \times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.016——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液相当的硫的质量。

4.6.2 硒含量

硒性质与硫相似，常与硫化物伴生一起，硒矿物中的硒，可被强氧化剂氧化为 SeO_2 甚

至 H_2SeO_4。在还原剂作用下，SeO_2 或 H_2SeO_3 又易还原为硒，通常硒呈无定形的棕红色粉末。

4.6.2.1 测定方法

精确称取 10 g 研细至能通过 100 目筛的试样于 500 ml 烧杯中，盖上表面皿，加入 50 ml 氯酸钾－硝酸混合液（50 ml 浓硝酸中加有 2 g 固体氯酸钾），混合液应分次加入，每次约加入 10 ml，以免作用过于剧烈。待剧烈作用停止后，放在电热板上仔细加热，使其继续溶解，直至无黑色残渣为止。移去表面皿，加入 20 ml 盐酸（相对密度 1.19）于电热板上蒸干，如此重复进行，至硝酸驱尽为止。

加 30 ml 盐酸（相对密度 1.19）于蒸干后残渣中，加热至全溶后，再加入 150 ml 水，煮沸，过滤，并用热水洗涤 2～3 次，校准滤液及洗液总体积为约 300 ml，煮沸，趁热时加入 50 ml 6%硫酸溶液，继续煮沸 15 min，此时硒即还原为元素硒而析出。冷后，用 $1G_4$ 玻璃滤器过滤，用盐酸（1∶1）洗涤沉淀 2～3 次，再用水洗涤 3～4 次。置滤器于 250 ml 烧杯中，加 5 ml 含有 2 滴浓硝酸的盐酸（相对密度 1.19）于其中，以溶解元素硒。待全溶后加入 100 ml 水，连同滤器放在烧杯内煮沸，至多孔玻璃片上无黄色残余物为止。取出滤器，用水洗净，所有洗液皆使其流入烧杯中。冷后，由滴定管中加入过量 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液，再加入 5 ml 新配制的淀粉指示剂，然后用 0.005 mol/L 碘标准溶液进行反滴定。

4.6.2.2 结果计算

$$\text{硒含量}=\frac{(cV-c_1V_1)\times 0.0198}{G}\times 100\%$$

式中 V——加入的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1——反滴定时所耗用的碘标准溶液的体积，ml；

c_1——碘标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.0198——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液相当的硒的质量。

4.7 硫　　磺

硫磺在造纸工业中主要用于制备亚硫酸盐蒸煮液，烧碱法制浆蒸煮时也可以加入少量的硫磺（约为 1%～2%）可以使纸浆得率增加。在生产中要测定硫磺的水分含量、灰分含量、酸度和硫的含量。

4.7.1 水分

称取试样 2～3 g（称准至 0.0002 g）于已恒重的称量瓶中，于 75～80 ℃烘箱中烘 2.5 h，冷却后，称其质量。

4.7.2 灰分

称取 5 g（称准至 0.0002 g）试样于已恒重的坩埚中，在电炉上小心加热至硫完全燃烧为止。然后移入 750～800 ℃高温炉中灼烧 30 min，称量至恒重。

4.7.3 酸度

4.7.3.1 测定方法

称取干燥试样约 25 g（称准至 0.01 g）置于 400 ml 烧杯中，用中性乙醇润湿后，加入

180 ml 水，用表面皿盖上，并随时搅拌，加热煮沸 20～30 min。冷后，滤入 250 ml 容量瓶中，用水充分洗涤滤纸，并用水稀释至刻度。混匀后，吸取此溶液 100 ml，注入 250 ml 烧杯中，加 2～3 滴酚酞指示剂，用 0.01 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈微红色。再加热至沸保持 30 s 至红色不消失。同时做空白试验。

4.7.3.2 结果计算

$$\text{酸度(以 } H_2SO_4 \text{ 计)} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 0.049}{G \times \frac{100}{250}} \times 100\%$$

式中 V_1——滴定试液所耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

V_2——空白试验滴定所耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

0.049——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠相当的硫酸的质量。

4.7.4 硫含量

硫含量百分率按下式计算：

硫含量＝100－(水分＋灰分＋酸度＋砷)

注：未测定砷时不必减砷量。

4.8 石灰石、白云石、苦土

石灰石、白云石、苦土是制备亚硫酸盐蒸煮液的吸收剂

石灰石的主要成分为碳酸钙（$CaCO_3$）。白云石为 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ 或 $MgCO_3 \cdot 2CaCO_3$。苦土又叫菱镁矿，其成分为碳酸镁。石灰石、白云石、苦土所含杂质大致相同，其中多半是铁、铝的硅酸盐等。生产中主要分析他们的灼烧失量、酸不溶物及钙、镁、铝和铁的氧化物含量。常用的上述三种原料化学组成如表 4-1。

表 4-1 石灰石、白云石、苦土的化学组成

组分		$CaCO_3$ /%	$MgCO_3$ /%	CaO /%	MgO /%	Fe_2O_3 和 Al_2O_3 /%	SO_4 /%	盐酸不溶物 /%	灼烧失量 /%
石灰石	1	95.4	1.2	—	—	1.2	—	1.1	—
	2	98.4	0.22～0.12	—	—	0.9	—	—	—
煅烧白云石	1	—	—	58.61	40.25	0.12	0.15	0.007	0.57
	2	—	—	63.52	31.83	2.1	—	—	2.29
煅烧苦土			—	4.75	82.28	1.38	—	—	0.02

这些原材料杂质含量过高，则影响药液质量而不利于蒸煮。原材料钙、镁含量的多寡决定了它的使用价值。

4.8.1 灼烧失量

4.8.1.1 测定方法

精确称取通过 100 目筛的试样 1 g 置于已恒重的镍坩埚中，盖好，移入高温炉中，调节炉温为 800～900 ℃灼烧 20 min，称量，再灼烧，称量，直至恒重。

4.8.1.2 结果计算

$$\text{灼烧失量} = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100\%$$

式中 G_1——灼烧前试样及坩埚质量，g；

G_2—灼烧后试样及坩埚质量，g；

G—试样质量，g。

4.8.2 酸不溶物

酸不溶物多为二氧化硅，因硅酸沉淀有成为溶胶倾向而穿过滤纸，故需用浓盐酸蒸干脱水，便于过滤，以重量法测得。

4.8.2.1 测定方法

将已灼烧过的试样移于带柄瓷蒸发皿中，徐徐加入盐酸（1∶1）40 ml。微热至溶解后，蒸干。以浓盐酸润湿残渣，再蒸干。如此重复数次，加适量水，煮沸 10 min，过滤，先用稀盐酸洗涤 2～3 次，再以蒸馏水洗至无氯离子（用 10%硝酸银检验），集中滤液、洗液于烧杯中，留作氧化铝及氧化铁的测定。

移残渣及滤纸于已恒重的瓷坩埚中，先于低温灼烧滤纸成灰，再移入 800～900 ℃高温炉中灼烧至恒重，所增加的质量即为酸不溶物重。

4.8.2.2 结果计算

$$\text{酸不溶物}=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100\%$$

式中 G_2—灼烧后残渣连同坩埚质量，g；

G_1—坩埚质量，g；

G—试样质量，g。

4.8.3 氧化铝及氧化铁

它是原材料中的主要杂质，其含量过高，则能影响制浆。此外，试样中存在铁、铝等对钙、镁测定亦有影响。

测定氧化铝及氧化铁可以在一定的 pH 值范围内，使铁、铝转化为氢氧化物沉淀，再经过滤，灼烧，即可称重测得。

4.8.3.1 测定方法

加数滴浓硝酸于测定酸不溶物所保留的溶液中，煮沸数分钟，使二价铁离子成为三价铁离子。加入蒸馏水（或浓缩）调整溶液总体积为 200～250 ml，加入 0.5 g 氯化铵，煮沸，趁热加入氢氧化铵（1∶1）至微过量（使甲基红指示剂由红变黄后再加 2～3 滴即可），煮沸数分钟，静置片刻，以便沉淀下降，过滤，以热的 2%氯化铵溶液洗涤 2～3 次，再以热水洗涤至洗液不含有氯化物。集滤液以及洗液于 500 ml 容量瓶中，冷后，加水稀释至其刻度，摇匀，保留此液备测定钙、镁用。

移沉淀及滤纸于已恒重的坩埚中，烘干，先将滤纸灰化，再于 800～900 ℃高温炉中灼烧至恒重。

4.8.3.2 结果计算

$$\text{（氧化铝＋氧化镁）含量}=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100\%$$

式中 G_2——灼烧后残渣连同坩埚质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G——试样质量，g。

4.8.4 氧化钙及氧化镁

测定方法基于加钨酸钠于分离铁、铝后的钙、镁混合液中，使钙生成钨酸钙沉淀而

滤去：

$$CaCl_2 + Na_2WO_4 \longrightarrow CaWO_4\downarrow + 2NaCl$$

再用铬黑 T 为指示剂，在一定条件下，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定滤液中的镁。另外吸取一定量钙、镁混合液，在有铬黑 T 指示剂存在时，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定钙、镁总量。根据二者之差，即可求得钙含量。

用此法测定钙、镁不仅操作手续简便迅速，而且对于镁多钙少的试样，测得结果还较重量法更容易掌握，方法原理见第 5 章水的分析中钙、镁的测定。

4.8.4.1 需用试剂

① 0.025 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液。称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠溶于水中，再加水稀释至成为 1000 ml。

② 0.025 mol/L 锌标准溶液。称取 0.8171 g（称准至 0.0002 g）金属锌用 5 ml 盐酸（1∶1）溶解，再移入 500 ml 容量瓶中，确稀释至刻度，摇匀备用。

③ 乙二胺四乙酸二钠浓度的标定。精确量取 25 ml 金属锌溶液，加水至约 100 ml，再滴加 10%氨水至溶液 pH≈8，再加 10 ml 氨-氯化铵缓冲溶液及 10 滴铬黑 T 指示剂。用 0.025 mol/L 乙二四乙胺酸二钠标准溶液滴定至溶液由紫色转变为纯蓝色，计算其摩尔浓度。

④ 铵盐缓冲溶液。溶解 67.5 g 氯化铵于水中，加入 570 ml 浓氢氧化铵（相对密度 0.90），再加水稀释成 1000 ml。

⑤ 0.1%铬黑 T 指示剂。将 0.1 g 铬黑 T 及 1 g 盐酸羟胺溶于 100 ml 95%乙醇中。

⑥ 10%钨酸钠（Na_2WO_4）水溶液。

4.8.4.2 测定方法

（1）氧化镁的测定　吸取 25 ml 已除尽铁、铝的试液置与 250 ml 的烧杯中，用水稀释至 60 ml，加入 4 ml 10%钨酸钠溶液（其量依钙含量而变），再加入氢氧化铵（1∶1）中和至溶液 pH 值约为 8～9。微火加热至 80～90 ℃，并不断搅拌，但勿触及杯壁与底，使之沉淀，蒸浓至约 40 ml，移入 50 ml 容量瓶，在流水中冷却，放置 20 min 后再加水稀释至刻度，用干的紧密滤纸及漏斗过滤，弃去最初滤出的少量滤液。

吸取 25 ml 滤液于 250 ml 锥形瓶中，加入 5 ml 铵盐缓冲液，4 滴铬黑 T 指示剂，用 0.025 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至恰现浅蓝色。

$$氧化镁含量 = \frac{cV_1 \times 0.040\ 32}{G \times \frac{25}{500} \times \frac{25}{50}} \times 100\%$$

式中　V_1 ——滴定试液所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

c—— 乙二胺四乙酸二钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.040 32— 与 1 ml 1 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠相当的氧化镁的质量。

注：如取出的样品液中含镁量较少（不足 20～80 mg 氧化镁），加入铬黑 T 指示剂，不呈明显红色，即应加入一定量标准镁溶液（准确称取一定量金属镁溶于盐酸中配制成），最后计算中减去加入的镁量。

（2）氧化钙的测定　另外吸取一定量测定铁、铝后所保留的溶液于 250 ml 锥形瓶中，用氨水中和，加入 5 ml 铵盐缓冲液及 4 滴铬黑 T 指示剂，用 0.025 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至恰现浅蓝色（此为钙、镁总量）。

$$氧化钙含量=\frac{(V_1-V_2)\ c\times 0.056\ 08}{G\times\frac{x}{500}}\times 100\%$$

式中 V_2 — 滴定钙、镁总量时所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

x——吸取样品溶液的体积，ml；

0.056 08 —与 1 ml 1 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠相当的氧化钙的量；

V_1、c、G 与上式同。

4.9 氨　　水

氨水在造纸工业中主要用于制备氨法制浆蒸煮液，浆料的防腐剂、印刷涂布纸所用涂料的黏合剂等。生产中测定其氨含量和残渣含量。

4.9.1 氨含量

4.9.1.1 甲法

将容积约 3 ml 的安瓿球称准至 0.0002 g，称量后用小火将安瓿球的球部加热，立即将毛细管插入氨水中，吸入约 1.5～2 ml 氨水。将管口封闭并烤干毛细管，再称量（称准至 0.0002 g）。然后，将安瓿球放入事先用移液管加有 50 ml 0.5 mol/L 硫酸溶液的具有磨口玻塞的 250 ml 锥形瓶中，将塞塞紧，用力振荡，直至安瓿球破碎为止。洗涤瓶塞，再用玻璃棒将未破碎的玻璃片捣碎，加 0.1%甲基橙 2 滴，用 1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至恰现黄色。

$$氨含量=\frac{(cV-c_1V_1)\times 0.017\ 03}{G}\times 100\%$$

式中 V—— 加入的硫酸标准溶液的体积；

c—— 硫酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——滴定所耗用的氢氧化钠溶液的体积；

c_1——氢氧化钠标准溶液物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.017 03 —与 1 ml 1 mol/L 硫酸溶液相当的氨的质量。

4.9.1.2 乙法（本法不作仲裁分析）

将取样瓶中试样倒入量筒中测定其密度（准确至 0.002）。并用移液管从原取样瓶中吸取 2 ml 试样，放入事先加有 50 ml 蒸馏水的 250 ml 锥形瓶中，加 2 滴 0.1%甲基红指示剂，用 1 mol/L 硫酸溶液滴定至恰现红色。

$$氨含量(\%)=\frac{cV\times 0.017\ 03}{2\ d}\times 100\%$$

式中 V——滴定所耗用的硫酸标准溶液的体积，ml；

c —硫酸标准溶液的物质的量浓度；

d—— 试样相对密度；

0.017 03——与 1 ml 1 mol/L 硫酸溶液相当的氨的质量。

4.9.2 残渣含量

振荡盛有试样的玻璃瓶，用移液管吸取 50 或 100 ml 氨水，放入已知质量的瓷蒸发皿中，在水浴上蒸发至干，然后放入恒温箱中，于 100～105 ℃下干燥至恒重，计算水不溶物。

$$残渣含量(g/L)=\frac{(G-G_1)\times 1000}{V}$$

式中 V——试样体积，ml；

G——盛有干燥残渣的瓷蒸发皿质量，g；

G_1——空的瓷蒸发皿质量，g。

4.10 亚硫酸铵

4.10.1 固体亚铵分析的取样方法

固体亚铵批量在50t以上由1%的袋中取样，批量在50t以下由2%的袋中取样，小批量时也不得少于10袋。取样时，用取样器从袋口的一侧斜插至对侧3/4处选取均匀试样。

选取的试样充分混匀后，用四分法缩分至0.5 kg左右，分别装入两只清洁干净的带磨口塞玻璃瓶中，粘贴标签，标明产品名称、取样日期、批号。一瓶供检验用，一瓶密封保存一周，以备仲裁。

如果检验结果中有一项指标不符合标准时，应重新自两倍量的袋中选取试样进行检验，重新检验结果，即使只有一项指标不符合标准，则整批亚铵不能验收。

4.10.2 固体亚铵-水亚硫酸胺含量的测定

4.10.2.1 *方法提要*

在中性或弱酸性溶液中，碘将亚硫酸铵氧化生成硫酸铵，然后以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘，滴定至溶液蓝色刚消退为终点。由硫代硫酸钠标准溶液的消耗量计算亚硫酸铵的含量，反应式如下：

$$(NH_4)_2SO_4+I_2+H_2O=\!=\!=(NH_4)_2SO_4+2HI$$

$$2Na_2S_2O_3+I_2=\!=\!=Na_2S_4O_6+2NaI$$

4.10.2.2 *试剂和溶液*

① 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3)=0.05$ mol/L。

② 碘标准溶液：$c(1/2I_2)=0.1$ mol/L。

③ 淀粉溶液：1%水溶液。

4.10.2.3 *测定步骤*

用差减法迅速称取0.1～0.15 g试样，称准至0.0002 g，至于盛有25 ml碘标准溶液的250 ml碘量瓶中，摇匀，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色后，加入2 ml淀粉溶液作指示剂，继续滴定至蓝色刚消退为终点。保留此溶液，以备做测定硫酸铵含量用。

在进行上述测定的同时，不加试样，按上述测定手续做空白试验，用以校正测定结果。

4.10.2.4 *计算和结果的表示*

一水亚硫酸铵含量 x_1 以质量分数表示，按下式计算：

$$x_1=\frac{(V_0-V_1)\times c\times 67.08}{m\times 1000}\times 100\%-\text{亚硫酸氢铵质量分数}\times 1.3535$$

式中 V_0—— 空白试验时，所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_1—— 滴定时，消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

m——试样的称取质量，g；

67.08——1/2 $(NH)_2SO_3\cdot H_2O$ 的质量，g/mol；

1.3535——亚硫酸氢铵换算成亚硫酸铵的系数。

4.10.2.5 平行测定允许误差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果允许差小于等于0.20%。

4.10.2.6 贮存期

一水亚硫酸铵有效贮存期为一个月。

4.10.3 固体亚铵中硫酸铵含量的测定

4.10.3.1 方法提要

硫酸铵与甲醛反应，生成硫酸，以酚酞-甲基绿作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈蓝色为终点。由氢氧化钠标准溶液的消耗量计算出硫酸铵的含量，反应式如下：

$$2(NH_4)_2SO_4+6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4-2H_2SO_4+6H_2O$$

$$H_2SO_4-2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4+2H_2O$$

4.10.3.2 试剂和溶液

① 酚酞-甲基绿混合指示剂。以1份0.1%酚酞的乙醇溶液加2份0.1%甲基绿的乙醇溶液配制而成。

② 甲醛。1+1中性溶液，以酚酞-甲基绿混合指示剂为指示剂，用0.1 mol/L氢氧化钠溶液中和至溶液呈蓝色。

③ 甲基红。0.1%的乙醇溶液。

④ 氢氧化钠标准溶液，$c(NaOH)=0.1$ mol/L。

4.10.3.3 测定步骤

在测定一水亚硫酸铵以后的溶液中，加入1滴甲基红指示剂，此时溶液呈红色，用氢氧化钠溶液中和至刚呈黄色，立即加入10 ml甲醛中性溶液，充分摇匀后放置3 min，加入5滴酚酞-甲基绿混合指示剂，然后用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈蓝色为止。

4.10.3.4 计算和结果

硫酸铵的含量x_2以质量分数表示，按下式计算：

$$x_2=\frac{V\times c\times 66.07}{m\times 1000}\times 100\% - x_1\times 0.9850-(\text{亚硫酸氢铵质量分数}\times 0.6666$$

或碳酸氢铵质量分数×0.8356)

式中 V——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

m——试样的质量，g；

x_1——一水亚硫酸铵质量分数，%；

66.07——$1/2(NH_4)_2SO_3$的质量，g/mol；

0.9850——亚硫酸铵换算成硫酸铵的系数（132.14/134.15）；

0.6666——亚硫酸氢铵换算成硫酸铵的系数［132.14/(99.11×2)］；

0.8357——碳酸氢铵换算为硫酸铵的系数［132.14/(79.06×2)］。

4.10.3.5 平行测定允许误差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。两次平均测定结果允许误差小于等于0.35%。

4.10.4 固体亚铵中亚硫酸氢铵含量的测定

4.10.4.1 方法提要

亚硫酸氢铵被过氧化氢氧化生成硫酸氢铵，然后以甲基红-靛蓝作指示剂，用氢氧化钠

标准溶液滴定至溶液黄绿色为终点。由氢氧化钠标准溶液的消耗量计算出亚硫酸氢铵的含量。其反应式如下：

$$NH_4HSO_3+H_2O_2=\!=\!=NH_4HSO_4+H_2O$$

$$2NH_4HSO_3+2NaOH=\!=\!=(NH_4)_2SO_3+Na_2SO_4+2H_2O$$

4.10.4.2 试剂和溶液

① 氢氧化钠标准溶液。$c(NaOH)=0.1$ mol/L

② 甲基红-靛蓝指示剂。以1份0.1%甲基红的乙醇溶液加2份0.1%靛蓝的乙醇溶液配制而成。

③ 过氧化氢。3%中性溶液，以甲基红-靛蓝混合指示剂作指示剂，用0.1 mol/L氢氧化钠溶液中和至由红色变为黄绿色。

4.10.4.3 测定步骤

用差减法迅速称取0.5 g试样，称准至0.0002 g。置于盛有15 ml过氧化氢溶液，约30 ml蒸馏水的250 ml三角瓶中，摇匀。加入5滴甲基红-靛蓝混合指示剂，此时溶液呈红色。用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈黄绿色为终点。

4.10.4.4 计算和结果表示

亚硫酸氢铵含量x_3以质量分数表示，按下式计算：

$$x_3=\frac{V\times c\times 99.11}{m\times 1000}\times 100\%$$

式中 V—— 测定时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c— 氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

m—— 试样的质量，g；

99.11 —亚硫酸氢铵的摩尔质量，g/mol。

4.10.4.5 平行测定允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定允许误差小于等于0.10%。

4.10.5 固体亚铵中碳酸氢铵含量的测定

4.10.5.1 方法提要

以甲基红-靛蓝作指示剂，用盐酸标准溶液滴定至成微红色为终点。由盐酸标准溶液的消耗量计算碳酸氢铵的含量。反应式如下：

$$NH_4HCO_3+HCl=\!=\!=NH_4Cl+CO_2+H_2O$$

4.10.5.2 试剂和溶液

① 盐酸标准溶液。$c(HCl)=0.1$ mol/L

② 甲基红-靛蓝指示剂。

③ 过氧化氢。3%中性溶液。

4.10.5.3 测定步骤

用差减法迅速称取0.5 g试样，称准至0.0002 g。置于盛有15 ml过氧化氢溶液、约30 ml蒸馏水的250 ml三角瓶中，摇匀。加入5滴甲基红-靛蓝混合指示剂，此时溶液呈黄绿色。用盐酸标准溶液滴定至溶液呈微红色为终点。

4.10.5.4 计算和测定结果

碳酸氢铵含量x_4以质量分数表示，按下式计算：

$$x_4=\frac{V\times c\times 79.06}{m\times 1000}\times 100\%$$

式中 V— 测定时消耗盐酸标准溶液的体积，ml；

c— 盐酸标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

m——试样的质量，g；

79.06——碳酸氢铵的摩尔质量，g/mol。

4.10.6 固体亚铵中游离水的测定

游离水含量 x_3 以质量分数表示，用差减法计算得出，按下式计算：

$$x_3 = 100\% - x_1 - x_2 - x_3 \text{ 或 } x_4$$

式中 x_1——一水亚硫酸铵的质量分数，%；

x_2 —硫酸铵的质量分数，%；

x_3 —亚硫酸氢铵的质量分数，%；

x_4——碳酸氢铵的质量分数，%。

4.11 无水亚硫酸钠

主要用于中性亚硫酸盐制浆。

4.11.1 亚硫酸钠含量

4.11.1.1 测定方法

准确称取 0.25 g 试样（称准至 0.000 1 g），置于 250 ml 锥形瓶中，于该瓶中事先加入 0.05 mol/L 碘标准溶液 50 ml 及蒸馏水 30～50 ml，混合后静置 5 min，加入浓盐酸 1 ml，混匀。以 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时，加入 5 ml 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失。

4.11.1.2 结果计算

$$\text{亚硫酸钠含量} = \frac{(Vc - V_1c_1) \times 0.063\ 03}{G} \times 100\%$$

式中 V——加入碘标准溶液的体积，ml；

c —碘标准溶液的物质的量浓度；

V_1——滴定时所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

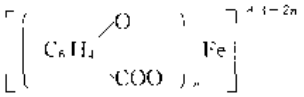
c_1— 硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

0.063 03— 与 1 ml 0.5 mol/L 碘溶液相当的亚硫酸钠的质量；

G——试样质量，g。

4.11.2 铁含量

测定方法基于磺基水杨酸与高铁离子反应，可生成数种有色络合物，其组成为



式中 n 依溶液中 pH 值大小而异。在 pH 值为 1.8～2.5 时，n 为 1，络合物为红褐色；在 pH 值为 4～8 时，n 为 2，络合物为褐色；而当 pH 值为 8～11.5 时，n 为 3，络合物为黄色。在 pH 值较大的溶液中，络合物较稳定。在弱酸性溶液中，只与三价铁离子形成红色络合物，而在碱性溶液中，二价铁能很快被空气中的氧所氧化，故此时所得溶液的颜色强度，与三价和二价铁的总含量成正比，用比色法测定。

4.11.2.1 测定方法

称取试样 1 g（称准至 0.001 g）置于 150 ml 烧杯中，以 10 ml 蒸馏水溶解，加入 4 ml

浓盐酸，在水浴上蒸干。将蒸干后残渣溶于 10 ml 蒸馏水中再加入浓盐酸 1 ml，在水浴上再次蒸干，将蒸干残渣溶于 20 ml 蒸馏水中，加入 10%磺基水杨酸溶液 2 ml 和 10%氨水 10 ml。混匀，注入比色管中与铁标准溶液进行比色。

于另一同样比色管中，加入蒸馏水 20 ml，10%磺基水杨酸 2 ml，10%氨水 10 ml，滴入铁标准溶液（1 ml 标准溶液含有 0.01 mg 铁），至与样品管中颜色相同为止。补足水使两管液面同高，混匀后再进行比色。

4.11.2.2 结果计算

$$\text{铁含量}=\frac{V\times 0.000\ 01}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的铁溶液体积，ml；

G 试样质量，g。

4.11.3 水不溶物

称取试样 25 g（称准至 0.01 g）置于 400 ml 烧杯中，加入 250 ml 沸水溶解。盖以表面皿，在水浴上保温 1 h，用已恒重的 $1G_4$ 玻璃滤器过滤。以 100 ml 沸水分次洗涤不溶物，最后将玻璃滤器放入烘箱中，在 105～110 ℃烘干至恒重，计算水不溶物。

4.11.4 游离碱

4.11.4.1 测定方法

于 100 ml 锥形瓶中加入蒸馏水 10 ml，30%过氧化氢 2 ml，甲基红指示剂 1 滴，混匀后，逐滴加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液至现黄色。称取试样 1 g（称准至 0.0002 g），使充分溶解于上述溶液中，静置 5 min，待冷至室温后，立刻以 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液恰现红色。

4.11.4.2 结果计算

$$\text{游离碱含量(以 } Na_2CO_3 \text{ 计)}=\frac{cV\times 0.053}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G 试样质量，g；

0.053——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的碳酸钠质量。

4.12 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠是除去次氯酸盐漂白浆中的残氯的脱氯剂。

4.12.1 硫代硫酸钠含量的测定

4.12.1.1 需用试剂

醋酸-醋酸钠缓冲溶液。称取醋酸钠 18.6 g 溶于蒸馏水中，然后再加入 20%醋酸12 ml，再以蒸馏水稀释至 500 ml。

4.12.1.2 测定方法

称取试样 10～12 g（称准至 0.0002 g），溶于新煮沸并冷却的不含二氧化碳的蒸馏水中，待完全溶解后移入 500 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。然后用移液管吸收 25 ml 溶液（相当于 0.5 g 试样）于 300 ml 具有磨口玻塞的锥形瓶中，加入 1%酚酞指示剂和验证为中性的 40%甲醛溶液 10 ml，放置 5 min 后滴加缓冲溶液以中和之。然后再加缓冲溶液

10 ml，以淀粉为指示剂，用 0.05 mol/L 碘溶液滴定至现蓝色，1 min 内不消失时为终点，酸化和滴定的时间不得超过 5 min。

4.12.1.3 结果计算

$$硫代硫酸钠含量=\frac{cV\times 0.2482}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的碘标准溶液的体积，ml；

c 碘标准溶液的物质的量浓度；

G 样品质量，g；

0.2482——与 1 ml 0.5 mol/L 碘溶液相当的硫代硫酸钠的（$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$）质量

4.12.2 水不溶物

称取硫代硫酸钠平均试样 20 g（称准至 0.01 g）溶于 150 ml 蒸馏水中，溶解后用已知质量的 $1G_4$ 玻璃滤器过滤，用热水洗涤数次，直到滤液无硫代硫酸钠反应为止（用微量碘液检验应不退色），然后在 105～110 ℃烘箱中烘干至恒重，计算水不溶物。

4.13 液 氯

主要用于漂白工段浆的氯化和制漂液。

4.13.1 氯含量

4.13.1.1 需用仪器

气体测定器如图 4-2 所示。

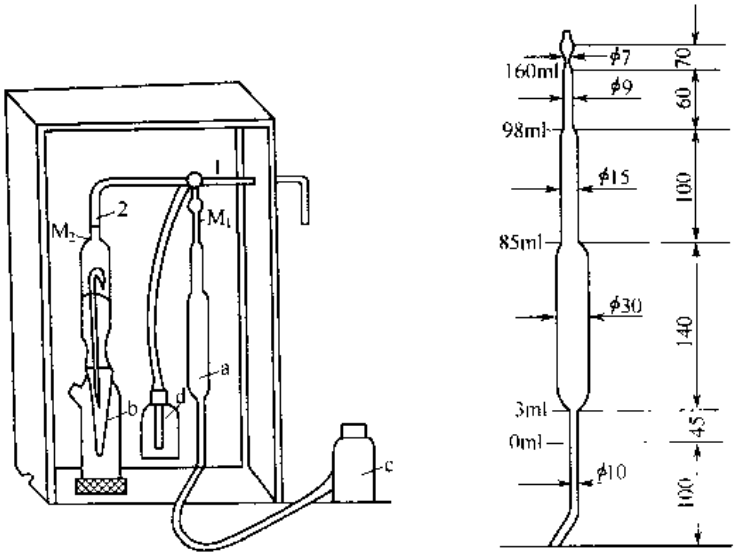


图 4-2 液氯纯度测定示意图

1,2 三通活塞；a—100 ml 气体量管，上下部具有 0.05 分度；

b—吸收瓶；c—水准瓶；d—处理瓶

4.13.1.2 测定方法

先将气体量管 a 内的封闭液（饱和氯化钠溶液）和吸收瓶 b（内装 20%碘化钾或 30%硫代硫酸钠溶液）的液面分别调整至 M_1 和 M_2，扭转活塞 1，使氯先进入处理瓶 d（内装 30%氢氧化钠溶液）。排净管路内空气后，再扭转活塞 1，使氯气试样进入气体量管内，量取 100 ml（准确至 0.05 ml）。读取刻度时水准瓶 c 与量管 a 的液面调节至同一水平位置。然

后，先扭转活塞1再扭转活塞2，使氯气进入吸收瓶b，并上下移动水准瓶，使氯气被充分吸收后，将吸收液面调整到M_2立即关闭活塞2。再将水准瓶c液面与量管a内液面调至同一水平位置，并读取残余气体的体积。重复操作数次，至残余气体的体积不变时为止。

4.13.1.3 结果计算

$$氯含量=\frac{V-V_1}{V}\times 100\%$$

式中 V —试样体积，ml；

V_1— 残余气体体积，ml。

注：1. 吸收液每用10~15次则需更换。

2. 量管内饱和氯化钠溶液应经氯气饱和后使用。

4.13.2 有效氯

参照漂液中有效氯的测定。

4.14 次氯酸钠

次氯酸钠是纸浆得漂白剂之一，生产中测定其有效氯和氢氧化钠含量。

称取次氯酸钠样品10 g左右置于250 ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀备用。

4.14.1 有效氯

测定方法参照漂液中有效氯的测定。

4.14.2 氢氧化钠

4.14.2.1 测定方法

用移被管吸取上述样品溶液25 ml注入250 ml烧杯中，加入3%过氧化氢破坏其有效氯，用淀粉碘化钾为指示剂，使不显蓝色，再加0.5%酚酞2滴，用0.1 mol/L盐酸标准溶液滴定至不显红色。

4.14.2.2 结果计算

$$氢氧化钠含量=\frac{cV\times 0.04}{G\times\frac{25}{250}}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c— 盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G —样品质量，g；

0.04— 与1 ml 1 mol/L盐酸相当的氢氧化钠的质量。

4.15 固体过氧化钠

过氧化钠是一种氧化剂，最适宜漂白机械浆或其他高得率漂白化学浆。

测定方法是基于在酸性溶液中，以高锰酸钾溶液测定过氧化钠含量。

$$2KMnO_4+Na_2O_2+4H_2SO_4\longrightarrow K_2SO_4+Na_2SO_4+2MnSO_4+4H_2O+3O_2$$

4.15.1 测定方法

将5 ml浓硫酸慢慢加入100 ml蒸馏水中，冷至室温后，将称好的0.5 g试样（称准至0.0002 g）逐次加入，然后转移指250 ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，操作必须仔细，以防止活性氧损失。

吸取上述试样50 ml于250 ml锥形瓶中，加入3～4滴5%硫酸锰溶液，混匀后，用

0.02 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至恰现淡红色。

4.15.2 结果计算

$$过氧化钠含量=\frac{cV\times 0.039}{G\times\frac{50}{250}}\times 100\%$$

式中 V ——滴定所耗用的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

c ——高锰酸钾标准溶液物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.039——与 1 ml 0.2 mol/L 高锰酸钾相当的过氧化钠的质量。

4.16 双 氧 水

双氧水（容量 30%计）是一种无污染的漂白剂，最适宜漂白机械浆或其他高得率化学浆。

4.16.1 过氧化氢含量

4.16.1.1 测定方法

用移液管吸取试液 20 ml，放入 500 ml 容量瓶中，以蒸馏水稀释至刻度，摇匀。然后吸取 10 ml，放入锥形瓶中，加 10%硫酸 20 ml 及蒸馏水 70 ml，以 0.02 mol/L 高锰酸钾滴至微红色保持不变。

4.16.1.2 结果计算

$$过氧化氢含量=\frac{cV\times 0.017\,01}{V_1}\times 100\%$$

式中 V—滴定时所耗用的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

c— 高锰酸钾标准溶液物质的量浓度；

V_1——试样体积，ml；

0.017 01 —与 1 ml 0.2 mol/L 高锰酸钾相当的过氧化氢的质量。

4.16.2 游离酸含量

吸取试样 9 ml，放入锥形瓶中，加蒸馏水 90 ml，再加 3 滴甲基橙指示剂，以 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至黄色。用去的 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液不得超过 4 ml，同时做一空白试验（即除去样品）以校正之。

4.16.3 硫酸根

4.16.3.1 需用试剂

硫酸根标准液 称取于 105～110 ℃干燥至恒重的无水硫酸钠（Na_2SO_4）0.1479 g 溶于水，移入 1 L 容量瓶中稀释至刻度，摇匀，此液 1 ml 等于 0.1 mg 硫酸根（SO_4^{2-}）。

4.16.3.2 测定方法

取 2 ml 样品在水浴上蒸干，于残渣内加 0.5 ml 1 mol/L 盐酸及 10 ml 热水，洗入 100 ml 容量瓶中，稀释至刻度。取 20 ml 移入比色管中，加 1 ml 10%氯化钡溶液，摇匀静置 10～20 min，与硫酸根标准液比较。

取含有不同量硫酸根的标准液，按上述方法同样处理。

4.17 松 香

松香是松脂蒸馏除去松节油后的产物，其化学组成主要为同分异构树脂酸，通式是 $C_{20}H_{30}O_2$。

松香不溶于水，易溶于酒精、乙醚等有机溶剂中。松香易被氧化，减少了松脂酸而生成硬、脆的聚合体，使其增加不皂化物。所以尤忌把松香置于阳光下曝晒、雨淋或磨碎暴露空气中。

松香颜色一般由淡黄色到棕褐色，色浅的松香较色深的松香质量好。纸厂用的松香多为浅棕黄色。根据松香的外观，可作出初步质量判断：断面色白而不透明者，则残存松节油较多，松香不易皂化。断而多孔而不透明者，则多含胶质、不皂化物，当稀释松香胶料时，则易析出沉淀，不宜用于施胶。

分析松香一般系测定其酸值、皂化值、不皂化物、灰分等。特别是酸值是用以判断松香是否适宜制松香胶料的主要指标，其原因系由于酸值大小既可表示松香中松脂酸含量多寡，又可作为配制胶料时加入碱量的依据。

4.17.1 酸值

中和 1 g 松香所需氢氧化钾的质量（mg）称为酸值。

4.17.1.1 测定方法

称取 3 g（准确至 0.001 g）研细能通过 60 目筛的试样于 250 ml 锥形瓶中，加入 100 ml 中性乙醇，加热至全溶。冷后，加入数滴酚酞指示剂，以 0.5 mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定至恰现微红色。

4.17.1.2 结果计算

$$酸值=\frac{cV\times 56.1}{G}$$

式中 V——滴定时所耗用的氢氧化钾标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钾标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

56.1——1 ml 1 mol/L 氢氧化钾标准溶液所含有的氢氧化钾的质量。

4.17.2 皂化值

皂化 1 g 松香所需氢氧化钾的质量（mg），称为皂化值。通过皂化值或酸值可以计算熬制松香胶时所应加入的碱量。反应式如下。

$$\underset{\text{松香酸}}{C_{19}EE_{29}COOH}+KOH\longrightarrow\underset{\text{松香皂}}{C_{19}H_{29}COOK}+H_2O$$

$$\underset{\text{松香酸酯}}{C_{19}H_{29}COOR}+KOH\longrightarrow\underset{\text{松香皂}}{C_{19}H_{29}COOK}+ROH$$

4.17.2.1 测定方法

称取 2 g（称准至 0.001 g）研细能通过 60 目筛的试样于 300 ml 锥形瓶中，加入 25 ml 0.5 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液，装上回流冷凝器，置水浴上煮沸 2 h。在煮沸过程中，应不时将瓶摇晃。冷后，加入数滴酚酞指示剂，由滴定管中滴入 0.5 mol/L 盐酸标准溶液至红色恰好消失，同时用等量试剂做一空白试验。

4.17.2.2 结果计算

$$皂化值=\frac{c(V_1-V_2)\times 56.1}{G}$$

式中 V_1——空白试验时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

V_2——滴定试样时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准的物质的量浓度；

G——试样质量 g；

56.1——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的氢氧化钾的质量。

4.17.3 酯值

$$\text{酯值}=\text{皂化值}-\text{酸值}$$

4.17.4 不皂化物

松香中不皂化物约含有 6%～15%，不皂化物含量过高，除降低松香熬胶的收率外，甚至会造成施胶故障。但品质极优的松香因其价值较高，可作高级松香肥皂、香皂和高级油漆，故也不适合造纸使用。

4.17.4.1 测定方法

称取试样约 5 g（称准至 0.0001 g）于 250 ml 锥形瓶中，加入 50 ml 0.5 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液。连接回流冷凝器，置水浴上煮沸 2 h。蒸去大部分乙醇，加入 100 ml 蒸馏水，并将其移入分液漏斗中，用 25 ml 中性乙醚抽出其中未皂化部分。静置液体使分为两层（如发生浑浊可加乙醇约 10 ml，并振荡），将水液层移入另一分液漏斗中，加 25 ml 乙醚作第二次抽提，并将乙醚层移入第一个分液漏斗中。用 30 ml 水洗涤乙醚抽出液两次，洗涤后的水液层移入第二个分液漏斗中，加入 25 ml 乙醚作第三次抽提。弃去水液层，并用水洗涤第三次乙醚抽出液二次。合并三次所得乙醚层，倾入已知质量的索氏抽提瓶中，装上冷凝器，在水浴（水温 70～80 ℃）上回收乙醚。将盛有剩余物的抽提瓶置水浴上蒸干后移入 100～105 ℃烘箱中烘至恒重，所增加的质量即为不皂化物质量。

4.17.4.2 结果计算

$$\text{不皂化物含量}=\frac{\text{不皂化物}}{\text{试样质量}}\times 100\%$$

4.17.5 灰分

精确称取 5 g 研碎试样于已恒重的瓷坩埚中，仔细灼烧至残渣变为白色或淡灰色为度，冷却称重，所增加的质量即为灰分重。

4.18 松 香 胶

纸张施胶多采用松香胶料，此外亦有采用石蜡、水玻璃与松香胶的混合物，动物胶、淀粉各种人造树脂以及其他使纸张不易润湿的物质。

松香胶料一般是用碱与松香作用而制成的。有一定量松香加入碱量之多少而制成中性松香皂与含游离松香的松香皂两种。前者系加入足够量碱使全部松香皆被皂化，这种胶称为褐色松香胶或中性胶。后者系加入一定量碱，皂化部分松香，胶料中还含有部分游离松香，这种胶称为白色松香胶。两种胶的在外观上的区别是，褐色胶比较透明，呈褐色或黄褐色的溶液，白色胶是浑浊而不透明的液体，与水混合时呈白色或淡黄色。使用时都是将其先用水充分稀释，形成松香乳，再注入纸浆中，充分混匀后，再加入硫酸矾土作胶料沉淀剂。

松香胶的种类参考：

① 白色松香胶（游离松香 25%～45%）；

② 热法或冷法制的褐色松香胶；

③ 松香石蜡胶（石蜡 20%）；

④ 高游离松香胶（游离松香 80%～90%）；

⑤ 高游离松香石蜡胶（石蜡 40%）；

⑥ 胶膏（游离松香 100%）。

用清洁干净之玻璃瓶，盛取熬好之胶料，在分析前应将试样充分搅匀，如已分出水层则应将其微热并搅拌至均匀，但在加热过程中，应防止水分散失。

4.18.1 水分及挥发物

称取 2 g 胶料涂于已知质量的玻璃片上，在 120～125 ℃烘箱中烘至恒重，计算水分及挥发物。

4.18.2 游离松香

4.18.2.1 乙醚抽出法

(1) 测定方法 称取松香胶 5～10 g 于 100 ml 烧杯内，加蒸馏水 30 ml，溶解混合后放入分液漏斗中，再以少量水洗涤烧杯一并倒入分液漏斗中，加 25 ml 乙醚，充分振荡（如不分层可加少许中性酒精）。将水液层放入第二分液漏斗中，再以 25 ml 乙醚抽取，将乙醚抽出液合并于第一分液漏斗中，用 25 ml 蒸馏水洗涤乙醚抽出液二次，把洗涤液并入前面的水溶液中。乙醚液倾入已知质量的 150 ml 锥形瓶内，用乙醚 25 ml 洗涤此分液漏斗，再用此乙醚第三次抽取水溶液，分离后保留水溶液，并以 25 ml 蒸馏水洗涤此三次乙醚抽提溶液二次，再将此乙醚液并入锥形瓶中。将乙醚蒸馏收回后，锥形瓶放在 105 ℃烘箱内烘干至恒重。

(2) 结果计算

$$\text{游离松香含量}=\frac{\text{锥形瓶增加之质量}}{\text{试料质量}}\times 100\%$$

4.18.2.2 容量法（快速法）

本方法适用于白色松香胶及高游离松香胶。

反应方程式如下：

$$C_{19}H_{29}COOH+NaOH\longrightarrow C_{19}H_{29}COONa+H_2O$$

(1) 测定方法 称取 1～2 g 胶料于 200 ml 烧杯中，加入 50 ml 中性乙醇，微热使其溶解，加入 1～2 滴 1%酚酞指示剂，用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至恰现红色。

(2) 结果计算

$$\text{游离松香含量}=\frac{cV\times\dfrac{56.1}{\text{酸值}}}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

56.1——氢氧化钾的摩尔质量，g/mol。

4.18.3 松香总量

4.18.3.1 乙醚抽出法

(1) 测定方法 称取 3～4 g 胶料，移入 250 ml 分液漏斗中，加入水 100 ml，盐酸（相对密度 1.19）2 ml 及乙醚 25 ml。往复振荡以抽出其中松脂酸。静置，待分层后，将下层水移入另一分液漏斗中。用水漂洗乙醚抽出液三次，每次水量 25 ml。所有洗液皆合并于另一分液漏斗中。再把乙醚抽出液放入已知质量的锥形瓶中，并用新的乙醚洗涤分液漏斗。并将这部分洗涤乙醚移入盛有水溶液的分液漏斗中，再加入 25 ml 乙醚，振荡后弃去下层水溶液。再用水洗涤乙醚抽出液 2 次，每次水量 25 ml。将洗净后的乙醚抽出液合并于上述锥形

瓶中。回收乙醚，最后将锥形瓶置水浴上蒸去乙醚后，移入 105 ℃烘箱中烘至恒重。

(2) 结果计算

$$\text{松香总量}=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100\%$$

式中 G_2——烘干后锥形瓶及残渣质量，g；

G_1——空锥形瓶质量，g；

G——试样质量，g。

4.18.3.2 快速法

本方法适用于白色松香胶及高游离松香胶。

(1) 测定方法 称取 1～2 g 胶料于 200 ml 烧杯中，加 50 ml 水加热乳化，使其冷至室温后，加 5 ml 1 mol/L 盐酸溶液，并不断搅拌，加热，使析出的松香颗粒凝聚成结实的块状（此时溶液必须清澈）。将块状胶团取出用手压平，水洗 1～2 次，用吸水纸擦干后，放入已知质量的称量瓶中于 120～125 ℃烘干至恒重。

(2) 结果计算

$$\text{松香总量}=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100\%$$

式中 G_2——松香及称量瓶质量，g；

G_1——称量瓶质量，g；

G——试样质量，g；

注：亦可采用经吸水纸擦干后称重，找出其与恒重间的系数换算之。

4.18.4 游离碱

4.18.4.1 测定方法

称取 5～6 g 胶料于 250 ml 烧杯中，以 100 ml 无水乙醇溶解，然后放置过夜（避免酸、烟及潮气影响）8～10 h，用干滤纸过滤，并用无水乙醇洗涤残渣至无松香胶，弃去滤液及洗液。用煮沸的水 100 ml 分次洗滤纸，洗涤出的碱液放入 250 ml 锥形瓶中，冷却后，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至恰现红色。

4.18.4.2 结果计算

$$\text{游离碱(以 } Na_2CO_3 \text{ 计)含量}=\frac{cV\times 0.053}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.053——与 1 ml 1 mol/L 盐酸标准溶液相当的碳酸钠的质量。

4.18.5 化合松香

由松香总量中减去游离松香量即得化合松香。

4.19 松香胶乳液

松香胶乳液易沉淀，欲取具有代表性的试样，应先将其充分搅拌均匀，不能有任何沉淀物沉积。

先将松香胶乳充分搅拌均匀，使沉淀物均匀分布溶液中，然后取具有代表性的试样于锥形瓶中备用。

4.19.1 相对密度

用移液管吸取试样 [(20±1) ℃] 于已知质量的 50 ml 容量瓶中，至其刻度，称重（称准至 0.1 g）。以容量瓶的容积除试样质量即得乳液密度（D）。

4.19.2 总固体物

4.19.2.1 测定方法

吸取 25 ml 试样于已知质量的瓷蒸发皿中，置沸水浴上蒸发至干，再移入 120～125 ℃的烘箱中烘干至恒重。

4.19.2.2 结果计算

$$总固体物含量=\frac{G_2-G_1}{250\times D}\times 100\%$$

式中 G_2——固体胶料及瓷蒸发皿质量，g；

G_1——瓷蒸发皿质量，g；

D——胶料乳液相对密度。

4.19.3 总松香量

4.19.3.1 测定方法

吸取 100 ml 试样于 250 ml 烧杯中，加入 5 ml 1 mol/L 盐酸溶液，用玻棒搅拌。加热，使析出的松香颗粒凝聚，继续加热至凝成结实的块，取出用手压成块状，水洗 1～2 次，用吸水纸擦干，放入已知质量的称量瓶中，在 120～125℃烘干至恒重。

4.19.3.2 结果计算

$$总松香含量=\frac{G_2-G_1}{100\times D}\times 100\%$$

式中 G_2——总松香和称量瓶质量，g；

G_1——称量瓶质量，g；

D——胶料乳液相对密度。

注：用吸水纸擦干后称重，然后与烘至绝干重之间找出换算系数，作为生产控制参考用。

4.19.4 游离松香

吸取 10 ml 乳液，照前松香胶的游离松香法进行测定。

4.19.5 灰分及总碱量

4.19.5.1 测定方法

将已测定总固体物的残渣先于低温灼烧至挥发物逸去，再升至高温至红热，仔细灼烧至无黑色碳素为止。冷却称重，即为灰分重。

加水于已测定灰分后的残渣中，加热至残渣溶解。移入 250 ml 烧杯中，冷后，加入 1～2 滴甲基橙指示剂．用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至恰现红色。

4.19.5.2 结果计算

$$总碱量(以\ Na_2CO_3\ 计)=\frac{cV\times 0.053}{25\times D}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准液的物质的量浓度；

D——试样相对密度；

0.053——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的碳酸钠的质量。

4.19.6 松香颗粒大小

在干净的载玻片上，以清洁的玻棒沾一小滴乳液，轻轻盖上盖玻片（勿使有空气泡存在），在800～1000倍显微镜下观察。一般松香颗粒大小要求在2μm以下，4μm以上之颗粒仅含少量。

4.20 硫 酸 铝

它是纸张施胶的沉淀剂，水净化用的絮凝剂。

硫酸铝的化学成分为 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$。它是由煅烧的高岭土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 或霞石 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 用浓硫酸处理，过滤除去残渣（SiO_2），浓缩滤液而制得。酸铝易溶于中而水解。

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

生成的氢氧化铝其水溶液具有胶体的性质，能吸附、凝聚水中杂质，故常用作净水剂。此外纸厂还用它作为施胶的沉淀剂、调节pH值等。

硫酸铝多含有水不溶物、游离酸、铁盐等杂质。作为施胶时使用的硫酸铝，一般要求其氧化铝为12%～15%，水不溶物在0.5%以下，氧化铁为0.2%以下（参造不同品种的纸要求各不相同）。硫酸铝中杂质过多，不仅在打浆时能与松香起化学作用，而影响纸的色泽，而且还会使制得的成纸经日光作用，在空气中氧化变成棕褐色。游离酸含量也不应过高，否则既会造成胶料中游离松香凝聚，又会使得纸机上铜网、毛布及其他管子受到腐蚀。因此，分析硫酸铝最重要的项目为氧化铝、氧化铁及游离酸等。

4.20.1 水不溶物

精确称取试样10 g，溶于150 ml热水中。残渣用已知质量的玻璃滤器（或铺有石棉层的古氏坩埚）过滤，用热水洗涤至滤液无硫酸根，洗液和滤液集中于500 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，留作以下测定用，把残渣移入烘箱，于（105±3）℃烘干至恒重，计算水不溶物。

4.20.2 游离酸

加硫酸铵于试样中使成为铵明矾，再加入中性乙醇使铵明矾沉淀析出，从而用碱液滴定试样中游离硫酸：

$$Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\text{酒精}} \underset{\text{白色晶体}}{(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \downarrow}$$

4.20.1.1 *测定方法*

精确称取试样2 g，于250 ml烧杯中，加5 ml热水使溶解，加入饱和硫酸铵溶液5 ml，放置15 min并不时搅和，加入95%中性乙醇50 ml，则有沉淀析出，过滤。以95%中性乙醇洗涤3～4次，集滤液及洗液于250 ml锥形瓶中，装上冷凝器，在水浴上加热回收其中乙醇。残渣用水溶解，以甲基红为指示剂，用0.1 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至恰现黄色。

4.20.1.2 *结果计算*

$$\text{硫酸含量} = \frac{cV \times 0.049}{G} \times 100\%$$

式中 V—— 滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.049 ——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液相当的硫酸的质量。

4.20.3 氧化铁

一般硫酸铝中含铁量较少，不宜使用重量法，多采用容量法。其测定原理是二氯化锡还原样品溶液中的高价铁：

$$2Fe^{3+} + Sn^{2-} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4-}$$

用适量氯化汞除去过剩的二氯化锡：

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

白色丝状物

最后在酸性条件下，用已知浓度的高锰酸钾标准液进行滴定：

$$8HCl + 5FeCl_2 + KMnO_4 \longrightarrow 5FeCl_3 + KCl + MnCl_2 + 4H_2O$$

4.20.3.1 *需用试剂*

① 二氯化锡溶液。溶解 11.5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 于 17 ml 浓盐酸中，加水稀释至 100 ml。

② 硫酸锰溶液。溶解 6.7 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 于混合酸中（倾 13.8 ml 85%磷酸及 13 ml 浓硫酸于 50 ml 水中，搅拌均匀），再加水稀至 100 ml。

4.20.3.2 *测定方法*

精确称取 10 g 试样于 250 ml 烧杯中，加入 50 ml 水溶解。再加入盐酸溶液（1∶1）煮沸 10 min，停止加热，用滴定管徐徐滴入二氯化锡溶液至黄色恰好消失后，再多加一滴。加水稀释至约为 200 ml，再加入 10 ml 氯化汞饱和溶液，此时溶液应出现氯化亚汞白色丝状沉淀（如出现灰色金属汞析出或不生沉淀，则说明二氯化锡加入太过量或不够，实验即告失败，应弃之重作）。冷后，加入 5 ml 硫酸锰，用 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液滴至恰现微红色，并能保持 30 s 不消失。

4.20.3.3 *结果计算*

$$\text{三氧化二铁含量} = \frac{cV \times 0.079\ 84}{G} \times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

c——高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度；

0.079 84——与 1 ml 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液相当的三氧化二铁的质量。

注：1. 如加入二氧化锡过量，则析出金属汞使溶液呈灰色：

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$$

金属汞亦能被高锰酸钾所氧化，致使结果产生误差。

2. 加入硫酸锰，是为了使滴定终点清晰。因硫酸锰溶液中，磷酸根能与铁离子作用成为无色的 $Fe(PO_4)_2^{3-}$ 络合物，这样就可防止在滴定过程中有黄色氯化铁生成，而妨碍终点的观察。

4.20.4 氧化铝

硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$，当 $n=12$，即 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ 其中理论三氧化二铝 Al_2O_3 含量应为 18.3%。当 $n=18$ 即 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$，其中理论三氧化二铝 Al_2O_3 含量降低为 15.3%。施胶时使用硫酸铝的量，以其含 Al_2O_3 含量为依据。

4.20.4.1 *测定方法*

用移液管吸取 50 ml 测定水不溶物时所保留的溶液于 400 ml 烧杯中，加入 2 ml 浓盐酸及 2 ml 浓硝酸，煮沸数分钟。再加入 10%氯化铵 20 ml，煮沸。趁热加入氢氧化铵溶液（1∶1）至有部分沉淀生成后，再加入 2～3 滴甲基红指示剂，继续滴入氢氧化铵（1∶1）至溶液恰由红色变为黄色，再多加 1～2 滴。煮沸数分钟，立即过滤，以热的 2%氯化铵溶液

洗涤至洗液不含有硫酸根。

移沉淀及滤纸于已恒重的瓷坩埚中，烘干，先于低温灼烧滤纸成灰，再移入高温炉中，于800 ℃时灼烧至恒重，所增加的质量即为三氧化二铝及三氧化二铁质量。

4.20.4.2 结果计算

$$三氧化二铝（Al_2O_3）含量=\frac{G_1}{G\times\frac{50}{500}}\times100\%-Fe_2O_3\%$$

式中 G_1——三氧化二铝及三氧化二铁质量；

G——试样质量。

4.20.5 三氧化硫

4.20.5.1 测定方法

用移液管吸取50 ml测定水不溶物所保留的溶液于300 ml烧杯中，加入150 ml水及2 ml浓盐酸，加热至沸，徐徐滴入10%氯化钡溶液至沉淀完全。静置（最好隔夜），过滤，以热水洗涤至洗液不含有氯化物。

移沉淀及滤纸于已恒重的瓷坩埚中，烘干，先于低温灼烧滤纸成灰，再移入高温炉，灼烧至恒重，所增加之质量即为硫酸钡质量。

4.20.5.2 结果计算

$$三氧化二硫含量=\frac{BaSO_4\ 质量\times0.342\ 99}{G\times\frac{50}{500}}\times100\%$$

式中 G——试样质量，g；

0.342 99——硫酸钡质量换算成三氧化硫质量的换算系数。

4.21 硅 酸 钠

硅酸钠（泡化碱）用于生产纸芯、粘贴商标和纸辊包装的黏结剂，有些厂用来做纸张施胶剂，还用作过氧化氢漂白的缓冲剂。

4.21.1 密度

在20 ℃时，用标准密度计测定。

将试样移入量筒中，调节温度至20 ℃，将密度计轻轻浸入试液内，待其停止下沉、平视液面，读取密度计数字。

4.21.2 氧化钠

4.21.2.1 测定方法

于分析天平上用锥形瓶准确称取试样1 g左右，加蒸馏水50 ml，小心摇匀，加0.2%甲基红指示剂0.5 ml，0.2%孔雀绿水溶液1～2滴，以0.1 mol/L盐酸滴定至溶液由绿变为棕色。

4.21.2.2 结果计算

$$氧化钠含量=\frac{cV\times0.031}{G}\times100\%$$

式中 V——滴定时所耗用盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.031——与 1 ml 1 mol/L 盐酸相当的氧化钠的量。

4.21.3 二氧化硅

4.21.3.1 测定方法

将上述测定氧化钠后之溶液，加入氟化钠 5 g，小心摇匀，此时溶液又转为绿色，用盐酸滴定至红色，再注入 2～3 ml，然后用氢氧化钠回滴至绿色。

4.21.3.2 结果计算

$$\text{二氧化硅含量}=\frac{(Vc-V_1c_1)\times 0.015\ 02}{G}\times 100\%$$

式中 G——加入氟化钠后滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——回滴时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c_1——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

0.015 02——与 1 ml 1 mol/L 盐酸相当的二氧化硅的量。

注：如无孔雀绿及氟化钠可采用下法测定二氧化硅及氧化钠。

(1) 二氧化硅 精确称取 2 g 试样，置于 200 ml 蒸发皿中，加入 50 ml 热水，用圆头粗玻璃棒搅拌，慢慢滴加浓盐酸 10 ml，并不断搅拌，加毕，盖上表面皿在水浴上煮沸取去表面皿，再蒸发至干，然后移入 120 ℃烘箱内，烘 2 h 取出，加 5 ml 浓盐酸润湿沉淀，并加 10 ml 热水搅拌，用快速定量滤纸过滤，直至洗液不呈氯根反应（以硝酸银检验）。先于低温灰化，然后移入高温炉灼烧，冷却称重。

$$\text{二氧化硅含量}=\frac{\text{灼烧后沉淀质量 (g)}}{\text{试样质量 (g)}}\times 100\%$$

(2) 氧化钠 在表面皿上称取 1～2 g 试样，用热水洗入 250 ml 烧杯中，煮沸 10 min，冷却后加 2～3 滴甲基橙，用 0.5 mol/L 盐酸溶液滴至恰现橘红色。

$$\text{氧化钠含量}=\frac{cV\times 0.031}{G}\times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

G——试样质量，g；

0.031——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的氧化钠的质量。

4.21.4 分子比计算公式

分子比是指二氧化硅（SiO_2）物质的量与氧化钠（Na_2O）物质的量在成品中的比例。

$$M=\frac{A}{D}\times 1.032$$

式中 A——二氧化硅的百分含量；

D——氧化钠的百分含量；

1.032——氧化钠分子量与二氧化硅分子量的比值。

4.22 滑石粉及高岭土

滑石粉主要用于纸和纸板的填料，高岭土用作纸张的填料和涂布纸的白色颜料。

滑石粉的主要化学成分为硅酸镁 $3MgO\cdot 4SiO_2\cdot H_2O$，品质优良者应为纯白色。

高岭土又叫白土或陶土，其主要化学成分为硅酸铝 $Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$。

为了增加成纸的印刷适应性，降低透明度及改善某些物理性能，常在打浆时加入滑石粉、高岭土或其他矿物质作填料。

填料品质的优劣主要以其白度和其他杂质（砂粒）含量大小为依据。造纸工艺所用填料依抄制不同品种纸张而要求不同，一般要求白度为80%～86%之间。粗大粒子应尽可能少，否则既会损伤机械设备，又会影响加填效果，降低成纸质量。

4.22.1 白度

填料的颜色以比色法测定，把试样与标准白度板比较或与标准白度的样品比较。

比较白度应使试样与标准白度样品的水分一致，为此两者均先置于烘箱中，干燥4 h（最好干燥过夜）后，以下法比较。

将干燥过的试样磨碎，置于一光滑的白纸上，该纸的另一旁亦散布同样数量的标准白度的样品。两者相继移动使其接触交界紧密而又不掺和，压平，视其接壤是否存在明显界限。若没有界限，则标准样品的白度即为试样白度。此外，亦可用光学白度计观察（如国产SBD白度仪或其他白度仪）。

4.22.2 细度及杂质

填料粒子大小影响成纸的色调。填料粒子半径小者为优良，其大小可用显微镜来观察。

填料的杂质、砂粒等可由筛分分析测得。其方法为称取一定量的试样溶于水中，不断搅拌，以倾泻法倾入200目筛网上，用水冲洗直到洗出液清澈与水无甚差别为止。集中留于筛网上的物质，烘干称重。

$$\text{杂质(砂粒)含量}=\frac{\text{杂质质量}}{\text{试样质量}}\times 100\%$$

4.23 荧光增白剂

4.23.1 水分的测定

称取试样2～3 g（准确至0.001 g）于已知质量的称量瓶中，在100～105 ℃烘箱中烘至恒重。

$$\text{水分含量}=\frac{\text{烘干前质量}-\text{烘干后质量}}{\text{试样质量}}\times 100\%$$

4.23.2 水不溶物的测定

精确称取10 g试样（准确至0.001 g），置于1000 ml烧杯中，加入600 ml 80～90 ℃蒸馏水，使之溶解并加热至沸，均匀搅拌静置5 min，将溶液在已恒重的$1G_3$玻璃过滤器中过滤，滤渣用热水洗至无色，放入100～105 ℃烘箱内烘至恒重。

$$\text{水不溶物含量}=\frac{\text{烘干后滤渣质量 (g)}}{\text{试样质量 (g)}}\times 100\%$$

若为碱性增白剂，则应加入乙酸使之充分溶解。

4.23.3 细度的测定

称取试样10 g于100目/时的筛上振动过筛，然后再用细毛小刷轻刷，直至放在筛下的白纸上，在半分钟之内无细粒落下为止，将筛上的残余物放入已知质量的称量瓶中称重。

$$\text{残余物含量}=\frac{\text{过筛后残余物质量 (g)}}{\text{试样质量 (g)}}\times 100\%$$

4.22.4 酸碱值的测定

精确称取试样1 g溶于100 ml蒸馏水中，再吸取10 ml试液于试管中，加酚酞指示剂2滴，即变红色。另吸取10 ml试液于另一试管中加百里香酚酞2滴应不变蓝色，或用pH计测定之。

注：VBL牌号增白剂0.2%水溶液pH=8～9。

4.22.5 增白强度的测定

4.22.5.1 溶液调制

精确称取0.5 g试样（准确至0.001 g），溶于100 ml蒸馏水的烧杯中，加热使之溶解，然后移入500 ml容量瓶中，冷后稀释至刻度，摇匀备用。

4.22.5.2 试样的准备

从现场采取不加填料，不施胶，打浆度在35°～40° SR的漂白浆（白度75）。

4.22.5.3 增白方法及增白强度

称取一定的浆料（相当于5 g绝干浆）二份，分别置于烧杯中，加入浓度10%的增白剂5 ml（对浆量为0.1%）在20 ℃下搅拌30 min，将两份浆料各抄成两张纸样，以“ZBD型”白度计测其白度，以每份浆料两张纸样的算术平均值为测试结果。

$$\text{增白强度}=\frac{A-B}{B}\times 100\%$$

式中 A ——增白后的白度值；

B——原浆白度值。

第5章　煤、气、水的分析

5.1　煤的分析

煤为重要的固体燃料之一，无论在工业上、日常生活中都广泛地用作热源。因此，其品质的优劣、杂质的多少、发热量的高低，均影响工业的生产条件及效率，因此必须事先进行煤的分析，然后选择使用。

煤由可燃物与不燃物两个主要部分组成，可燃物包括有机物与矿物质中的可燃硫（通常为 FeS_2），不燃物包括水分和矿物质（硫化物除外），有机物中所含元素，除了碳、氢外，还有氧、氮和硫；矿物质通常包括铁、钙、铝、钾的碳酸盐、硫酸盐及硫化物。

煤在燃烧时产生热量，有机物质中碳与氢发出热量最大；氧与氮在燃烧时不放热，称为惰性成分；硫在燃烧时虽然放热，但生成的二氧化硫对燃烧室的金属部分有腐蚀作用，进入空气中对周围的植物有害，并且在工业上不宜于炼焦用；水分不仅不能参加燃烧，它的存在使可燃物的比例相对减少，而且在燃烧时水分化为蒸汽，耗费热量；矿物质不能燃烧，燃烧后化为灰分，它的存在也使可燃部分百分数减少因而影响煤的热值。

5.1.1　取样方法

采样的目的主要是取得足以代表全部煤的少量试样，这一工作必须十分谨慎。煤的采样可作为一般固体采样的代表，其步骤如下。

5.1.1.1　基本试样（粗样或总试样）

在车或船等运输工具上于装卸时采取，必须在每车、每船上、中、下各部取等量试样。应注意煤与夹杂物，无论是块、粉、粗、细等都要取到而不可偏废。但风化煤成分已变，煤堆底部混有泥沙，不具代表性，不宜采取。除在车、船上取样外，尚可在煤堆中取样。由于煤堆外层受空气中湿度的影响，以及空气的氧化作用和风化作用，致使煤堆内外成分有所差别，并且还出现自然分层现象，即大块的聚集堆底，细粒的聚集中心，堆中各部分是不均匀的。因此尤其要注意取样的代表性。一般用互相垂直的线将堆分成若干区域，在侧面离堆底 0.5 m 处划第一横线，然后依次每隔 0.5 m 划一横线，与横线垂直每隔 2 m 划一条竖线，选取横竖线的交点作为取样点，然后在取样点深入堆中 0.5～0.7 m 处取样。总之，应当注意，煤样的多少，不因煤堆的大小而定。而采取的次数应多，每次采取的数量宜少，决不要次数少而质量多，以至扩大平均误差。一般规定 1 t 煤中应采取试样 0.5 kg 左右。

5.1.1.2　缩分试样

混合后的物料用四分法缩分，自堆顶将圆锥压平，使各处厚度相同。以垂直的两直径将圆分成四个扇形，弃去两个相对扇形的物料，将剩余两个扇形中的物料混合。将块状煤进行破碎，再用上述方法逐次缩分至规定质量。

5.1.1.3　成试样（分析试样）

化验室收到上项样品质量较多，而且块大不合应用。常先立即精确称取若干，置于 30～35 ℃通风处或特制风干烘箱中，风干至水分质量的损失在每小时内不超过 1%，而算

得外部水分的百分率，然后将风干煤样研碎至全部能通过 60 目筛，取其中 50～60 g 于有塞玻璃瓶中，贴上标签。煤样应立即进行分析，因存放过久其成分会发生变化。

5.1.2 测定项目

煤的分析有元素分析和工业分析两种。前者分析项目是测定 C、H、S、N、O 及灰分，分析手续复杂，多用于研究工作上。一般厂矿都用工业分析，它的分析项目是水分、灰分、挥发分、固定碳和热值，有时也将硫的测定列入。这里仅介绍煤的工业分析。

5.1.2.1 水分

煤中的水分以三种状态存在着，现将其分述如下。

自由水分：其多少可从煤的外貌观察而得。

附着水分：由于煤的空隙经毛细管作用水吸着于其中有时称矿层水分。

上述两种水分统称为外部水分，因雨雪或开采时泉水渗入所致。

化合水分：来自夹有结晶水的矿物质，或煤本身所具有的结晶水，此称为原有水分。

测定煤中水分多用烘箱法。将准确称取的试样于 105 ℃的烘箱中干燥至恒重为止。所测得的水分称为分析水分或烘箱水分。

若要测定外部水分，必须在分析前如采样中所述将煤样于空气中风干，求得损失水分百分率即为外部水分。此项水分多在产地测定，化验室一般只测分析水分。

(1) 测定方法　精确称取 1 g 试样于已知质量的称量瓶中，置 105 ℃的烘箱内烘干 1 h，加盖取出置干燥器内，冷却后称重，然后进行每 0.5 h 一次的检查性干燥，直到试样的减量或增量小于 0.001 g 为止。所失质量即为水分。

(2) 结果计算

$$\text{分析水分}=\frac{\text{所失水分质量(g)}}{\text{试样质量(g)}}\times 100\%$$

(3) 注意事项　测定中应注意煤在烘干时经常被氧化（如起初质量减少，后又增加，此现象多因硫化铁或有机物造成）。故操作时，时间及温度必须遵守规定。

5.1.2.2 灰分

煤的一切可燃物经完全燃烧后遗留下的残余物成为灰分，以此当作煤中的矿物质含量指标。但因燃烧后矿物质发生变化，在数量上及组成上与原来煤中的矿物质都不相同。

测定灰分是将试样置于坩埚中放入电炉或喷灯上加热或放入逐渐加热的马福炉（即高温炉）内慢慢炭化，并在（850±5）℃中灼烧，使煤完全炭化至恒重。

(1) 测定方法　精确称量试样 1 g 于已恒重的坩埚中，电炉或喷灯上加热灼烧时必须慢慢地升温到灼烧温度。若用马福炉，则先将炉加温到 850 ℃，然后盛试样的坩埚以每隔 10 min 移入 1 cm 的速度，由炉门移入炉中心，并在 850 ℃左右灼烧 1 h 至完全炭化。取出坩埚后在空气中冷却 5 min，再放入干燥器中冷至室温后，立即称重。再灼烧 0.5 h 称重至质量的变化小于 0.001 g 为止。

(2) 结果计算

$$\text{灰分}=\frac{\text{灰分质量(g)}}{\text{试样质量(g)}}\times 100\%$$

以绝干试样表示时：

$$\text{灰分}=\frac{\text{灰分质量(g)}}{\text{试样质量(g)}\times(1-\text{水分})}\times 100\%$$

5.1.2.3 可燃挥发分

将煤与空气隔绝加热，则煤中有机物质分解出来，冷却后为液体及气体残余物，称为可燃挥发分或简称为焦炭或半焦炭。

挥发分并不是存在于煤中的物质，而是煤在高温下受热分解产物，而且煤的分解程度是随温度和时间而改变，并与煤的种类、煤样的多少、粉碎的程度、坩埚的导热性都有关系，因此除规定温度为（850±20）℃、加热 7 min 外，其他条件也应严格遵守。

从挥发分的多少可以初步估算煤的种类，挥发分越多，煤燃烧时火焰就愈大。

（1）测定方法　先将马福炉加热到 850 ℃的稳定温度，精确称取（1±0.01）g 试样于测挥发分的坩埚中，盖好盖子，打开炉门，迅速将坩埚放入马福炉中稳定温度区域，使坩埚在炉中灼烧 7 min。取出坩埚放在空气中稍待冷却后，移入干燥器，冷却至室温后称重，减轻的质量为可燃挥发分。

（2）结果计算

$$\text{可燃挥发分}=\frac{\text{灼烧后减少的质量(g)}}{\text{试样质量(g)}}\times 100\%$$

以绝干试样表示时：

$$\text{可燃挥发分}=\frac{\text{灼烧后减少的质量(g)}}{\text{试样质量(g)}\times(1-\text{水分})}\times 100\%$$

5.1.2.4 固定碳

$$\text{固定碳}=100-(\text{水分}+\text{灰分}+\text{挥分})$$

5.1.2.5 总硫

硫在煤中有无机硫和有机硫两种存在形式。有机硫部分的组成结构十分复杂，无机硫部分有硫化物与硫酸盐。总硫系指有机硫和无机硫的总和。可燃硫系指除硫酸盐以外的其他硫的化合物。

总硫的测定常用艾士卡-硫酸钡重量法，此法是标准方法。

（1）测定原理　两份氧化镁与一份碳酸钠混合物名为艾士卡试剂。取艾士卡试剂与煤样混合，在高温灼烧使之半熔，煤中有机硫与硫化物中硫都氧化成 SO_2。SO_2 与 Na_2CO_3 反应生成亚硫酸盐，再经氧化生成硫酸盐，反应方程式如下：

$$SO_2+Na_2CO_3\longrightarrow Na_2SO_3+CO_2$$

$$Na_2SO_3\xrightarrow{[O]}Na_2SO_4$$

为防止 Na_2CO_3 在灼烧时熔合而阻止空气流通，所以加入 MgO，因为它有较高的熔点，能使半熔融物保持松散的状态，使空气易于透入，气体易于逸出。

灼烧完毕，冷却后用热水浸取。

加酸使上述浸取液酸化成微酸性溶液，加入 $BaCl_2$ 溶液来沉淀 SO_4^{2-}，生成 $BaSO_4$ 沉淀析出。灼烧称重，由 $BaSO_4$ 的质量计算出煤中总硫的含量。

（2）应用试剂　艾士卡试剂。先将纯氧化镁在 850 ℃灼烧后，冷却，取 2 份氧化镁与 1 份纯无水碳酸钠，研细至小于 0.2 mm 直径的颗粒，并充分混合均匀，应保存在密闭容器中。

（3）测定步骤

① 精确称取 1 g 粒度在 0.2 mm 以下的分析试样（总硫超过 40%时则称 0.5 g）于

30 ml 瓷坩埚中，和 2 g 艾氏试剂仔细混合均匀，再用 1 g 艾氏试剂覆盖（艾氏试剂称准至 0.1 g）。

② 将装有试样的瓷坩埚移入通风良好的马福炉中，必须在 1.5～2 h 内将马福炉从室温逐渐升到 800～850 ℃，并在该温度下加热 1.5～2 h。

③ 将瓷坩埚从马福炉中取出，冷却到室温，将瓷坩埚中灼烧物搅松（如发现有未烧尽之黑色颗粒，应继续灼烧）。仔细捣碎，移入 300 ml 烧杯中，用热水冲洗瓷坩埚内壁，将冲洗液加入烧杯中，再加入 100～150 ml 热水充分搅拌，微沸 5 min 左右，如此时发现尚有未烧尽的黑色颗粒，这次测定应作废。

④ 用倾泻法以定性滤纸过滤，用热水倾泻冲洗残渣 3 次，然后将残渣移入漏斗中，用热水仔细冲洗不小于 10 次。

⑤ 向溶液中（体积以 250～300 ml 为限）滴加 2～3 滴甲基橙指示剂，然后加 1∶1 盐酸中和，再过量 2 ml，使溶液呈微酸性。将溶液加热至沸腾，不断地搅拌溶液，并滴加 10% 的氯化钡溶液 10 ml，微沸 5 min 左右，放在沸水浴内或热砂盘上，使溶液微沸，保温 2 h，在室温下放置 4 h 以上。

⑥ 用无灰定量滤纸过滤，并用热水洗至无氯离子为止（用硝酸银溶液检查）。

⑦ 将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，先在低温下炭化滤纸，然后移入 800～850 ℃的马福炉中灼烧 20 min，取出坩埚，放在金属板上 5 min，再放入干燥器中冷却至室温后称重，再作检查性灼烧 20 min，直到前后两次重量之差小于 0.0010 g 时为止。

⑧ 每配制一批艾氏试剂或改换其他任一试剂，应进行空白试验，同时测定试样 3 个以上。并且彼此测定结果相差不得大于 0.0010 g（$BaSO_4$）。

（4）结果计算

$$总硫=\frac{(G_1-G_2)\times 0.1373}{G}\times 100\%$$

式中 G_1 ——硫酸钡的质量，g；

G_2—— 空白试验硫酸钡的质量，g；

G——分析试样质量，g；

0.1373——由硫酸钡换算成硫的换算系数。

不同含硫量要求计算结果允许误差不同，当含硫量大于 4%时，允许误差为 0.20%；当含硫量在 1%～4%之间时，允许误差为 0.10%；当含硫量少于 1%时，允许误差为 0.05%。

（5）注意事项

① 沉淀前，溶液中加盐酸便呈微酸性，其作用有三：在微酸性溶液中沉淀可以得到较大晶粒，易于过滤洗涤；若有 CO_3^{2-}、PO_4^{3-} 等在此项酸性溶液中也不至于与 Ba^{2+} 发生沉淀；酸性溶液又可以防止 Fe^{3+}、Al^{3+} 水解与 $BaSO_4$ 发生共沉淀现象。加入的盐酸量以使溶液酸度约为 0.05 mol/L 为适。如酸度加大则 $BaSO_4$ 的溶解度增加。在过量氯化钡存在下，当酸度为 0.05 mol/L，对于硫酸钡溶解度的影响可以略去。

② 沉淀在煮沸的温度下进行，可以减低 $BaSO_4$ 的过饱和程度而加速沉淀反应的进行。

③ 共沉淀影响 $BaSO_4$ 沉淀法的结果。许多阳离子和阴离子都可以与 $BaSO_4$ 共沉淀析出。又因 $BaSO_4$ 无适当溶剂使之溶解，所以不能用重沉淀法除去杂质。分析中应避免能与之发生

共沉淀的离子，同时存在（如 NO_3^-）或者沉淀前应预先加以分离除去（如 Fe^{3+}）。实验中只有严格遵守操作规程，以使影响因素减至最少。

④ 炭化时应用小火烧去滤纸的碳质（不可使之着火），再逐渐提高温度，否则碳质可以还原 $BaSO_4$ 成硫化物：

$$BaSO_4 + 2C \longrightarrow \underset{\text{黑绿色}}{BaS\downarrow} + 2CO_2$$

如已发生还原作用，微量 BaS 可在充足空气中重新氧化成 $BaSO_4$。灼烧温度应不超过 900 ℃，亦不应延长时间。当有少量杂质存在时，较高温度下 $BaSO_4$ 即有分解之可能：

$$BaSO_4 \rightleftharpoons BaO\downarrow + SO_3\uparrow$$

但纯 $BaSO_4$ 沉淀灼烧至 1400 ℃ 也不至于分解。

5.1.2.6 热值（发热值）

单位质量的燃料完全燃烧时的发热量称为燃料的燃烧值。一般是采用每克燃料能发出多少焦耳的热量，或每千克燃料能发出多少千焦的热量来表示。这两种单位表示的数值是相同的。热值是动力用煤的一个最重要的指标。

热值可以用实验方法测得，也可以由工业分析结果计算出。

热值可用下式计算（煤的高位发热量）：

$$Q = 343.3\ C + 4.187\ aV$$

式中 Q——热值，kJ/g；

C ——固定碳的百分数；

V——挥发分百分数；

a——变数，随 V' 之大小而改变，见表 5-1。

表 5-1 a 与 V' 的关系

V'	a	V'	a	V'	a	V'	a	V'	a
1～4	150	14	120	24	104	34	95	44	70
5	145	15	117	25	103	35	94	45	68
6	142	16	115	26	102	36	91	46	67.8
7	139	17	113	27	101	37	88	47	66.6
8	136	18	112	28	100	38	85	48	63.9
9	133	19	110	29	99	39	82	49	62.2
10	130	20	109	30	98	40	80	50	60
11	127	21	108	31	97	41	77	51	57.8
12	124	22	107	32	97	42	75	52	56.7
13	122	23	105	33	96	43	73		

$$V' = \frac{100 + V}{C + V}$$

例如：设煤的固定碳为 64.4%，挥发分为 16.8%，则：

$$V' = \frac{100 + V}{C + V} = \frac{100 + 16.8}{64.4 + 16.8} = 20.69$$

由 a 与 V' 的关系表 5-1 中查出 a 为 108，则

$$Q = 343.3\ C + 4.187\ aV = 343.3 \times 64.4 + 4.187 \times 16.8 \times 108$$
$$= 29\ 707\ (\text{kJ/kg})$$

热值测定的方法一般用绝热式氧弹热量计法，现简介如下。

(1) 测定原理　称取 1 g 煤样在燃烧后生成的热量，使 G 克水由温度 T_0 升到 T，水的比热容是 C，则发热量 Q 可由下式计算：

$$Q=CG(T-T_0)$$

但实际情况并不如此简单，有下列各因素影响。

① 仪器的水当量。煤燃烧后所发出的热量，不但使水升温，同时也使仪器（量热器、搅拌器）升温，所以必须知道所用仪器每部分的质量及其比热容，计算出它们所吸收的热量。设仪器质量为 G_1，比热容为 C_1，则：

$$Q=CG(T-T_0)+C_1G_1(T-T_0)$$

因此，仪器的水当量是指仪器升高 1 ℃所需的热量，相当于若干克水升高 1 ℃所需的热量，此若干克水的热量称为仪器的水当量。例如，仪器系黄铜制成，质量为 4000 g，比热容 0.389 J/(g·℃)，则此仪器升高 1 ℃所需热量（热容量）为：

$$\text{热容量}=4000\times0.389=1556\ (\text{J/℃})$$

因为 1 g 水升高 1 ℃所需 4.187 J 的热量，即该仪器在升高温度 1 ℃所需要的热量，相当于$\frac{1556}{4.187}=372$ g 水所需要的热量，所以该仪器的水当量为 372 g。若仪器的水当量已知是 W g，则：

$$Q=C(G+W)(T-T_0)$$

由于一定仪器的水当量是常数，若每次用水量不变，可以用 K 代替 $(G+W)$，K 有时也称为水当量：

$$Q=K(T-T_0)$$

② 辐射的影响。如周围空气与仪器温度不同，则有热交换的影响，在计算时应引入校正值。如室温低于仪器温度，则测量出的温度低于真实温度。设其数值为 Δt，则 Δt 应加于温度差上：

$$Q=K(T-T_0+\Delta t)$$

反之如室温高于仪器温度则测量出的温度高于真实温度，其 Δt 应减去：

$$Q=K(T-T_0-\Delta t)$$

③ 点燃的燃烧热。在仪器中电流通过铁丝，使铁丝燃着放出火花点燃燃料，铁丝在燃烧时放热，有时煤块系用棉线挂在铁丝上，线燃烧而放热，所以加以修正。用 q_1、q_2 表示铁丝、棉线的质量；b_1、b_2 各为它们的燃烧热，则：

$$\text{热的总和}=\sum qb=q_1b_1+q_2b_2$$

$$Q=K(T-T_0\pm\Delta t)-\sum qb$$

如称样为 G_1 克，则煤的热值为：

$$Q=\frac{K(T-T_0\pm\Delta t)-\sum qb}{G_1}$$

(2) 应用仪器

氧弹式热量计，其结构分为以下几部分。

① 量热器。是一个薄壁的圆柱形轻质金属容器，容积约为 2.5 L，用以盛水，然后将氧弹置于水中，煤在氧弹中燃烧，所放出的热为水所吸收。

② 搅拌器。竖式或桨式，有马达可以带动能使量热器内水的温度均匀。转动速度为使

容器中的水保持迅速混合，而不致溅出为限，竖式 50～80 r/min，桨式 400～500 r/min。桨式搅拌器的量热器分为两部分，一部分放氧弹，另一部分放搅拌器，在搅拌器转动时，水由小圆筒下部向上升，由上方缺口进入大圆筒，流过弹壁自下孔回至搅拌器部分，如此循环。见图 5-1 所示。

③ 氧弹。如图 5-2 所示。它的用途是将煤在弹内通氧燃烧。它是个圆柱形的厚钢筒，有盖，筒盖紧压钢筒的地方有垫圈，其作用使筒不致漏气。

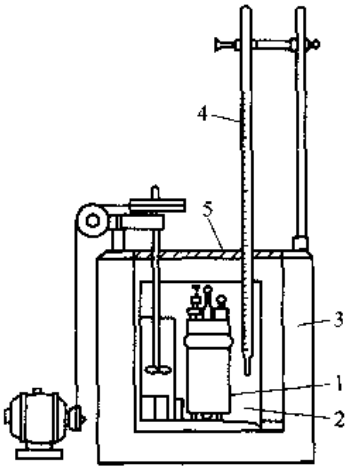


图 5-1　带桨式搅拌器的量热器
1—氧弹；2—量热器；3—外壳；
4—温度计；5—盖子

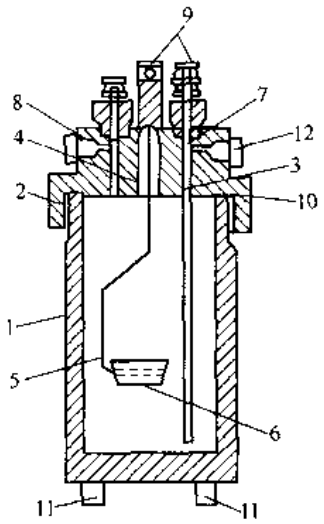


图 5-2　氧弹
1—筒；2—盖；3—进气管；4—出气管；5—带有铁圈的棒；6—燃烧皿；7—进气活门；8—出气活门；9—螺旋；10—垫圈；11—筒脚；12—塞子

在弹盖上有两个通道使气体进出，进气管与离筒底约 2 cm 的管相连，其作用是将氧气送入弹内。另一通道为出气管。两个通气道可被贯通于盖内的活塞闭住，盖中间通过一根与盖绝缘的棒。棒在弹内的一端有一水平圈。圈上放着盛燃料用的燃烧皿。在盖的一端是螺旋，它可以连上引入电流的导线。为了水能从氧弹底部通过，弹下有筒脚，通过筒脚可将氧弹固定在量热器内。

④ 氧气筒及减压活门。充量热器弹用的氧气是装在 10～20 L 容积的钢筒内的筒上，装有活门和出氧管，氧气筒在室内应垂直放置。试验用氧气应是纯净的、由空气制得的。氧气筒以导气管与上限为 5～6 MPa 的压力计相连，其作用是放氧气入量热器弹时，测定其压力大小的。

⑤ 温度计。量热器试验用的贝克曼温度计有 0.002～0.001 ℃的灵敏度；它的分度应达 0.01 ℃，分度间的距离应不小于 0.5 mm。分度的十分之几，即千分之几度，是用肉眼或用放大镜来估计的。

⑥ 点火装置。包括了点火器及点火丝。点火器是供导线、开关、按钮、变阻器和指示灯等一套电气设备。点火丝为直径 0.2 mm 的软铁丝或镍丝，将其切为长 50～120 mm 的相等线段，并称重。将点火丝一端绕在弹内棒上，另一端绕在进氧管上，点火丝位于试样皿之上。有时试样压块用一棉线悬在点火丝上，其棉线有一定长度，通常为 20 cm，亦应称重。

（3）试验准备

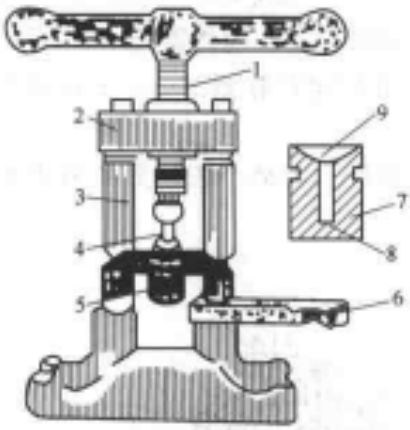


图 5-3　压块机

1—螺杆；2—上板；3—支柱；4—芯棒；5—模；6—可移出的横板；7—模体；8—模的衬垫；9—槽

① 试样的准备。先将样品压成块，无烟煤、焦炭及贫煤可以不必压成块。压块机构造如图 5-3 所示。

压块机的主要部分是螺杆，它可在上板中的螺纹内转动，上板以两柱与机座相连。螺杆一端有芯棒，棒端为一向上凹的球面，下板上嵌着模。模是一个沉重的金属柱，柱中有一柱形槽，槽下端被衬垫塞住，衬垫支承在可移出的槽板上。

② 氧弹的准备。将装有试样的小皿固定在量热器弹内的铁圈上，并将点火线的一端接在管子上边，另一端接到导电的接头上，再将弹上的盖用扳手拧紧。然后通过进气管向弹内仔细地充氧气到 2.5～3 MPa 时为止，同时不要使空气由弹内逸出。

③ 量热器的准备。将氧弹放在盛有蒸馏水的量热器中，其蒸馏水应预先称准到 0.1 g，数量最好每次相同。容器中水应淹没氧弹至进气阀螺帽高度的 2/3。水的最初温度应较量热器外筒的温度低 0.5～1.5 ℃。此时将导线接到氧弹上的电钮上，最后将搅拌器及温度计放入水中，用盖子盖上外筒后，再开动搅拌器。

④ 温度计及搅拌器不应与氧弹壁和量热器壁相接触，温度计上的水银球中心应位于弹高度一半的水平线上。

(4) 发热量的测定

① 最初阶级。是煤燃烧以前的阶段，用以记录和观察周围空气与热量计在试验开始温度的情况下热交换的关系。

② 主要阶段。在此阶段中进行燃烧的试样，所发生的热量传给热量计，并使其各部温度达到平衡。

③ 最终阶段。紧接在主要阶段之后，目的与最初阶段相同，观察试验终了的温度下热交换的关系。

经搅拌确定温度无大变化后记下开始温度，然后记下 5 个每分钟一次的读数，其精确度为 0.001 ℃。在最末一次读温度的瞬间即按电钮点火，以后每半分钟读取一次温度，一直进行到温度无大变化（每分钟不大于 0.003 ℃），可算完成了主要阶段的测定工作。这阶段的中场延续时间由 9 个至 13 个半分钟，紧接着主要阶段之后延续数 10 个半分钟，末期的终点试验工作即结束，读取温度的精确度为：

温度升高/℃	>0.5	0.5～0.1	<0.1
读数的精确度/℃	0.1	0.01	0.001

试验完毕，自热量计中取出氧弹，慢慢开放气阀，在 3～5 min 内徐徐放出气体。放气体后，拧开氧弹头，如弹内有黑烟或未烧尽的煤样微粒，应将此试验作废；如燃烧完全，则用蒸馏水清洗氧弹内部和燃烧皿，将洗液收集在烧杯中，留作硫的测定，用干布将氧弹各部分都擦干净。

(5) 热量计水当量的测定　所谓热量计水当量，即若干克质量水的热容量相当于热量计的热容量。热量计的水当量是用分析纯苯甲酸（其发热量为 26 478 J/g）于氧弹内燃烧的方法测定。当再用同一热量计操作时，必须仍在原来的房间内以及原来具备的各种条件下进

行。每当热量计操作条件有变化时（如更换或修理热量计上的零件，更换温度计，室内温度有显著变化热量计移到别处操作，以及有其他变化时），应重新测定水当量。平时至少每 3 个月测定 1 次。

测定热量计水当量的试验，应该完全按照上述测定煤的发热量的一切规定和标准进行；与其不同之处是在燃烧皿中燃烧压成饼的苯甲酸，在计算热量计水当量的结果时，需对生成和溶于水中的硝酸的热量加以校正。为此用蒸馏水洗涤氧弹，洗液置于烧杯中，盖上表面皿，煮沸 5 min，加 2 滴酚酞指示剂，以 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至粉红色止，1 ml 0.1 mol/L 氢氧化钠相当 6 J。测定结果按下式计算：

$$K=\frac{26\ 478G+\sum qb+5.987V}{[(T+h)-(T_0+h_0)+\Delta t]H}$$

式中 K——热量计的水当量，g；

V——滴定洗液所消耗之 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液体积，ml；

其余代号与下面公式中所规定的相同。

水当量数值的测定不少于 5 次结果的算术平均值，其误差不应超过 10 g（41.87 J）。

为了统一热量计算的标准起见，一律采用 20 ℃的焦耳制作为煤水当量的计算标准。

(6) 测定计算

① 热量计试验结果按下式计算：

$$Q=\frac{KH[(T+h)-(T_0+h_0)\Delta t]-\sum qb}{G}$$

式中 Q—— 氧弹测出的煤样的发热量，J/g；

K——热量计的水当量，g；

T——主要阶段的最终温度，℃；

T_0——主要阶段的最初温度，℃；

h——在 T 时对温度计刻度的校正；

h_0——在 T_0 时对温度刻度的校正；

H——用贝克曼温度计操作时温度计上每 1 分度相当于实际温度的度数；

G — 分析试样的质量，g；

Δt——热量计与大气温度的热交换校正数；

$\sum qb$——点火丝发生的总热量，J。

② 校正计算方法：

周围空气对热量计热交换的校正

$$\Delta Q=\frac{V+V_1}{2}m+V_1r$$

式中 ΔQ——热量交换的校正；

V——最初阶段内每 0.5 min 温度的平均变化；

V_1——最终阶段内每 0.5 min 温度的平均变化；

m—— 主要阶段中温度快速升高后（每 0.5 min 大于 0.3 ℃）的 0.5 min 间隔数目，第一间隔，不论其升高多少，属于快速上升范围，若升温速度小于 0.30 ℃，则可选取 $m=4$；

r——主要阶段温度缓慢上升的 0.5 min 间隔数目（每 0.5 min 为 0.3 ℃以下）。

③ 举例

读数记录如下：

阶段	序号	温度/℃	阶段	序号	温度/℃
最初阶段	0	18.283	主要阶段	16	20.50
	1	--		17	20.52
	2	18.287		18	20.525
	3	—		19	20.528
	4	18.291		20	20.528
	5	—	最终阶段	21	20.527
	6	18.295		22	20.525
	7	—		23	20.524
	8	18.300		24	20.523
	9	—		25	20.520
	10	18.304		26	20.518
主要阶段	11	18.51		27	20.518
	12	19.5		28	20.517
	13	20.1		29	20.515
	14	20.31		30	20.514
	15	20.43		31	20.512

周围空气对热量计交换的校正

$m=3 \quad r=8$

$$V=\frac{18.283-18.304}{10}=-0.0021\ ℃$$

$$V_1=\frac{20.527-20.512}{10}=+0.0015\ ℃$$

$$\Delta t=\frac{-0.0021+0.0015}{2}\times 3+0.0015\times 8=+0.011$$

$K=9982$ g　　$q=6699$ J/g

$h=-0.011$ ℃　　$b=0.0065$ g

$h_0=+0.003$ ℃　　$G=0.8612$ g

$$Q=\frac{9982\times[(20.527-0.001)-(18.34+0.003)+0.001]-(6699\times 0.0065)}{0.8612}$$

$=25\ 834$ (J/g)

5.1.2.7　煤的高位发热量和低位发热量

(1) 煤的高位发热量　实验方法所测定的发热量叫弹筒发热量（又称氧弹发热量），它是在过量的高压氧气（2700～3100 kPa）中燃烧后产生的热量。在这种条件下燃烧的产物最终温度规定为 25 ℃，水均呈液体状态。由于煤样在高压氧气中燃烧，因此它伴生了在空气中燃烧时不能进行的热化学反应。例如，在空气中燃烧时，煤中的氮一般都呈气态氮逸出，煤中的有机硫和硫化铁中硫（统称为可燃硫）只生成二氧化硫（SO_2），而在弹筒中却燃烧氧化成三氧化硫（SO_3），它溶于弹筒的水中即成为硫酸（H_2SO_4），以及硫酸溶于水生成硫酸化合物（$H_2SO_4 \cdot nH_2O$）等也都是放热反应。所以，煤的弹筒发热量要高于煤在空气中、在工业锅炉中等燃烧时实际能产生的热量，并且煤中的硫分含量越高或煤的热值越高，其高出的热量也越多。为此，各煤炭化验室必须从实际测得的弹筒发热量中减去因硫分和氮燃烧所产生的过量热值。减去过量热值后的发热量，称为煤的高位发热量。

由煤的弹筒发热量换算成煤的高位发热量系按以下公式进行：

$$Q_{GW}=Q_{DT}-[94.21\ S_{DT-LY}+aQ_{DT}]$$

式中 Q_{GW}——分析煤样的高位发热量，J/g；

Q_{DT}——分析煤样的弹筒发热量，J/g；

S_{DT}——弹筒洗液的硫，%；

S_{LY}——硫酸盐的硫，%；

S_{DT-LY}——煤样的弹筒洗液硫减去煤样的硫酸盐的硫；

当煤样的 $S_Q\leqslant 4\%$、$Q_{DT}>14\ 655$ J/g 时，可用 S_Q 来代替；$S_Q>4\%$或 $Q_{DT}\leqslant 14\ 655$ J/g 的各种煤（包括油页岩、天然焦和石煤），$S_{(DT-LY)}$ 可用弹筒洗液硫（S_{DT}）来代替；硫酸盐的硫（S_{LY}）含量大于 0.5%的煤，必须采用 $S_{(DT-LY)}$

94.21——煤中每 1%（0.01 g）硫的校正值（焦）；

a——硝酸校正系数，对于贫煤、无烟煤、石煤、天然焦和焦炭，$a=0.001$；其他煤样（包括褐煤、泥炭和油页岩）$a=0.0015$；

S_Q——分析煤样的全硫含量，%。

（2）煤的低位发热量和应用煤的低位发量　煤的高位发热量也叫煤的高热值，它是煤在空气中于常压（即大气压）下燃烧后能产生的热值。在这种条件下，煤中有机硫和硫铁矿中硫只生成二氧化硫，氮呈游离状态的 N_2，水分呈液体状态冷凝（常温为 25 ℃）。但是，煤在工业锅炉中燃烧时，水分（包括煤中的原有水、煤有机质中的氢燃烧后生成的水分以及煤中矿物质的结晶水和结合水等）系呈蒸汽状态从烟道中逸出。而由液态水变为蒸汽需要吸收一定的热量（称为汽化热，也叫潜热）。从煤的高位发热量中减去水分的汽化热后，即为煤的低位发热量（也叫做煤的净热值）。所以，煤的低位发热量才是真正能够利用的热量。在热量单位为焦时，煤燃烧过程中产生的水分的汽化热（指恒压 0 ℃时的汽化热）为 2491 J/g（近似地采用 2512 J/g）。

因此，把煤的高位发热量换算成低位发热量系按下式进行：

$$Q_{DW}^{f}=Q_{GW}^{f}-6(qH^{f}+W^{f})$$

或

$$Q_{DW}^{g}=Q_{GW}^{g}-54H^{g}$$

式中 Q_{DW}^{f}——分析基煤样的低位发热量，J/g；

Q_{GW}^{f}——分析基煤样的高位发热量，J/g；

H^{f}——分析基煤样中氢的含量，%；

W^{f}——分析基煤样中水分含量，%；

Q_{DW}^{g}——干燥基煤样的低位发热量，J/g；

Q_{GW}^{g}——干燥基煤样的高位发热量，J/g；

q——吸收前烟气的采样体积，ml；

H^{g}——干燥基煤样中氢的含量，%。

由分析基煤样的低位发热量（Q_{DW}^{f}）换算成应用煤的低位发热量（Q_{DW}^{Y}）系按下式进行：

$$Q_{DW}^{Y}=Q_{DW}\times\frac{100-Q^{Y}}{100\quad W^{f}}-6\left(W^{Y}-W^{f}\times\frac{100-W^{Y}}{100-W^{f}}\right)$$

式中 Q_{DW}^{Y}——应用煤的低位发热量，J/g；

W^{Y}——应用基煤样的水分含量，%。

分析基煤样系指含分析水的煤样；干燥基煤样系指除去水分的煤样；应用基煤样系指应用时含有总水分的煤样。

5.2 气体的分析

在制浆造纸工业的亚硫酸盐法制浆工厂中，亚硫酸制药工段的硫铁矿燃烧过程中，必须分析炉气中 SO_2 的含量，借以控制及调节炉子的燃烧情况，以便得到一定浓度的 SO_2 气体。在硫酸盐法制浆工厂中，碱回收工段要分析黑灰燃烧炉烟道气中 CO_2 的成分，从 CO_2 成分的变化来调节进入空气量，以便掌握芒硝还原的情况。制浆造纸工厂供热的锅炉，在燃烧过程烟道气 CO_2 的含量作为控制锅炉燃烧的重要指标之一，因此气体分析是必要的。

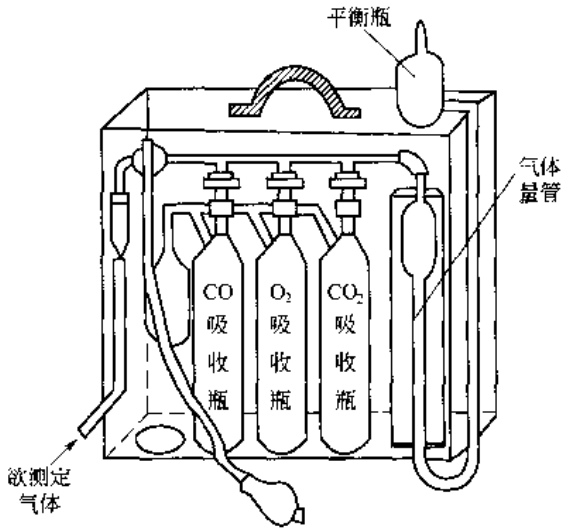


图 5-4 奥氏气体分析仪

气体分析与固体、液体的分析方法不同，因气体质轻而流动性大，不易称重，所以气体分析中常用测量体积的方法来代替称重。

5.2.1 应用仪器

常用的气体分析仪为奥氏气体分析仪，如图 5-4 所示。此仪器轻便，简单，适用于浓度较大的气体组分的分析。

5.2.2 应用方法

5.2.2.1 吸收法

(1) 测定原理 将欲测定的气体混合物与某一吸收剂接触，吸收剂只与其中某一气体成分反应而留在吸收剂中，然后测量气体混合物中减少的体积即为某成分的体积。

我们采用化学分析方法即奥氏气体分析仪测定烟气中的 CO、CO_2 和 O_2 的含量。

利用不同吸收液与空气中某一成分起化学反应，体积的减少即为此成分的含量。

焦性没食子酸与 O_2 发生氧化还原反应：

$$4C_6H_3(OK)_3+O_2 \rightleftharpoons 2(KO)_3C_6H_2-C_6H_2(OK)_3+2H_2O$$

碱溶液吸收 CO_2 生成碳酸盐：

$$2KOH+CO_2 \rightleftharpoons K_2CO_3+H_2O$$

(2) 仪器的组成 仪器主要是由平衡瓶、气体量管和三个吸收瓶组成，如图 5-4 所示。瓶中吸收液和封气液分别叙述如下。

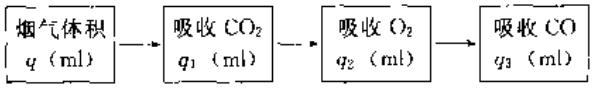
CO 吸收液 将 250 g 氯化铵溶于 750 ml 蒸馏水中，并加入 200 g 氯化亚铜，同时加入相对密度为 0.91 的氨水（体积比为 3∶1）则每毫升吸收液均可吸收 16 ml CO。

O_2 吸收液 将 50 g 焦性没食子酸溶于 89 ml 约 60 ℃的热蒸馏水中，冷却后加入 77 g 苛性钾溶于 160 ml 蒸馏水的溶液混合，此吸收液用在测定时的温度需不低于 15 ℃。

CO_2 吸收液 将 132 g 苛性钾溶于 268 ml 蒸馏水中，每毫升吸收液均可吸收 40 ml 的 CO_2。

封气液 平衡瓶内装 1 %的硫酸溶液，以氯化钠饱和并加甲基橙指示剂至微红色。

(3) 操作程序 仪器操作按下图所示顺序进行：



（4）浓度的计算

$$CO_2：C=\frac{q-q_1}{q}\times 100\%\qquad O_2：C=\frac{q_1-q_2}{q}\times 100\%$$

$$CO：C=\frac{q_2-q_3}{q}\times 100\%\qquad N_2：C=\frac{q_3}{q}\times 100\%$$

式中 q ——吸收前烟气的采样体积，ml；

q_1 ——吸收 CO_2 后剩余气体的体积，ml；

q_2 ——吸收 O_2 后剩余气体的体积，ml；

q_3 ——吸收 CO 后剩余气体的体积，ml。

但应指出：当燃料完全燃烧时，烟气中 CO 的含量很小，很难用奥氏分析仪精确测出。一般 CO 浓度低于 0.1%的烟气不宜采用该仪器测定。

5.2.2.2 燃烧法

有些气体没有适当的直接吸收剂，如甲烷和其他有挥发性的饱和碳氢化合物。像这类气体可先使其燃烧，然后再用吸收剂进行吸收燃烧后的产物，如：

$$CH_4+2O_2\rightleftharpoons CO_2+2H_2O$$

$$CO_2+2KOH\rightleftharpoons K_2CO_3+H_2O$$

含 CH_4 的一定体积气体，加入一定体积氧气，燃烧后再吸收生成的二氧化碳，由前后体积的改变计算出 CH_4 的含量。

5.2.2.3 气体热传导法

各种气体的导热性不同，如果把两个相同的金属丝（如白金丝等）用电流加热到同样的温度，其中一个金属丝，插在某一种气体中，而另一金属丝插在另一种气体中，由于这两种气体导热性的不同，因此这两根金属丝的温度改变就不一样。随着金属丝温度的改变，电阻也相应的发生改变，因此，如测量了金属电阻的改变，就可以测定在气体介质中热传导的改变，即某一欲测成分的百分数。这种方法不仅是可以连续，同时也可以自动记录。

5.2.2.4 其他法

如利用导电的改变来进行测定的方法，又如复杂组分气体的气相色谱分析法等，是目前气体分析中较好的方法（见硫酸盐浆恶臭的测定）。

5.3 水的分析

5.3.1 水样的采取

① 取样器应为硬质玻璃瓶，其容量约 2500 ml。绝对禁止用盛过油脂、酒或其他药物的瓶代替。容器要洗干净、在盛入水样前，先用水样洗涤不少于两次，再装入水样。水面距瓶塞应不超过 1 cm。然后将采样地点、时间及大气条件记于分析记录上。

② 采取水样须注意避免任何对水质发生影响的因素，例如风雪与污水的掺入、水面上的不纯物，以及露天水池中因搅拌而产生泥水等。

③ 采取露天水池中水样，尽可能在较深处或水池中央采取，不可带有浮于水面上的污物及池底或边部的泥沙等。

④ 采取泉水试样，应在岩层有水渗出、水流汇集处取样。取样前需先清理水源并等水澄清，流量稳定后取样。

⑤ 由水道的水栓、贮水池的抽水机或井道中采取水样时，应事先开放或抽水10～15 min，

冲洗去积留在水管中的杂质。如水源久未使用或为新装管道，应在取样前放水数小时以上。

⑥ 测定铁或亚铁的水样应盛于另一容器中，每升水样应加入 2 ml 25%硫酸溶液作为稳定剂。

⑦ 已采取的水样应尽快送化验室分析，以防变质，否则应用石蜡封口。

5.3.2 分析项目

5.3.2.1 *悬浮物*

原水常含有悬浮物，即悬浮于水中的有机物和矿物质。

如水中的悬浮物含量高，除能降低纸的白度和增加尘埃度外，还会使纸或浆中灰分含量增高而影响其强度。

(1) 测定方法 置滤纸一张于称量瓶中，放入 100～105 ℃烘箱中烘至恒重。将水样剧烈摇荡均匀，取出 1～2 L（视悬浮物之多少而定），用上述滤纸过滤（收集滤液以备其他测定用）。用蒸馏水洗涤 2 次（弃去此洗液），将滤纸及沉淀放入原称量瓶中，在 100～105 ℃烘箱中烘至恒重（每次称量时需将瓶盖关闭，以免吸收空气中的水分），所增加的质量即为悬浮物重。

(2) 测定计算

$$悬浮物(mg/L)=\frac{(G-G_1)\times 1000}{V}$$

式中 G——称量瓶与滤纸及悬浮物质量，mg；

G_1——称量瓶与滤纸质量，mg；

V——水样体积，ml。

5.3.2.2 *游离二氧化碳*

水中溶解的二氧化碳气体对锅炉设备有强烈的腐蚀作用，因此必须把它除掉。

游离二氧化碳能定量地与氢氧根离子（或碳酸根离子）起作用，因而可用酸碱滴定法进行测定。其反应如下：

$$CO_2+NaOH \longrightarrow NaHCO_3$$

等当量点的 pH 值约为 8.4，可用酚酞作指示剂。

滴定前在水样中加入酚酞后，如水样呈玫瑰红色，则证明无游离二氧化碳存在。如水样的 pH 值小于 4 时，应该按照酸度法来测定总酸度。如果在滴定中水样出现浑浊，则应另取水样，并在加入 5 ml 50%酒石酸钾钠溶液后，再行滴定。

(1) 测定方法 用虹吸管吸取透明水样 50 ml，小心沿瓶壁注入锥形瓶中，加入 4 滴 1%酚酞溶液，立即以 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至玫瑰红色（在 5 min 内不消失）为止。

(2) 结果计算

$$游离二氧化碳\ (mg/L)=\frac{Vc\times 44\times 1000}{V_1}$$

式中 V —滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml。

注：1. 由于水中的二氧化碳极易逸出，因此它的含量变化范围很大，应在打开水样后即刻进行此项测定。

2. 如果水样在滴入氢氧化钠标准溶液后产生浑浊现象（硬度高或含铁量高时）则应另取水样，并与滴定前加 1 ml 中性酒石酸钾钠溶液以消除干扰。

5.3.2.3 pH 值

① 用电位 pH 计测定。

② 用 pH 比色计测定。

5.3.2.4 总碱度、重碳酸根、碳酸根、氢氧根

各种型号的锅炉，对炉水的碱度都有一定的标准，超过标准时，应及时排污，否则将对锅炉产生腐蚀作用。

总碱度主要是由碳酸根离子及重碳酸根离子所形成，通常把碱度分为碳酸盐碱度、重碳酸盐碱度、氢氧化物碱度等，它们均用酸碱滴定法进行，结果用毫摩尔/升表示。

(1) 总碱度的测定

① 测定方法。取水样 50 ml 注入 200 ml 锥形瓶中，加入 2 滴甲基橙指示剂，在不断摇荡下，用 0.05 mol/L 盐酸标准溶液滴定至恰呈淡橘红色不变为止。

② 结果计算

$$\text{总碱度(mmol/L)} = \frac{Vc \times 1000}{V_1}$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml。

(2) 不含碳酸根离子时重碳酸根的测定

① 测定方法。在水样中加入 0.1%酚酞指示剂后，如果不呈红色，即说明水样中没有碳酸根离子存在，此时可按测定总碱度相同的手续测定重碳酸根离子

② 结果计算

$$\text{重碳酸根离子(mg/L)} = \frac{Vc \times 61.017 \times 1000}{V_1}$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml。

(3) 酸根离子和重碳酸根离子共存时的测定

① 测定方法。取 50 ml 水样注入锥形瓶中，加入 4 滴 0.1%酚酞指示剂，在充分振荡下用 0.05 mol/L 盐酸溶液滴定至红色消失，记下盐酸标准溶液的消耗体积 V_0(ml)。于此溶液中，再加入 2 滴甲基橙指示剂，继续滴定至溶液恰变为淡橘红色为止，记下此时盐酸标准溶液的消耗量 V_2(ml)。

② 结果计算

$$\text{碳酸根离子(mg/L)} = \frac{2V_0 \times c \times 30.005 \times 1000}{V_1}$$

$$\text{重碳酸根离子(mg/L)} = \frac{(V_2 - V_0)c \times 61.017 \times 1000}{V_1}$$

式中 c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积。

(4) 氢氧化物碱度的测定

当水样的 pH 值大于 9 时，水中即（可能）有氢氧化物存在。

① 测定方法。取 100 ml 水样注入锥形瓶中，加入 10%氯化钡溶液 5 ml（根据硫酸盐含

量决定）及4滴0.1%酚酞指示剂，用0.02 mol/L盐酸标准溶液在不断摇荡下，滴定至红色消失。

② 结果计算

$$氢氧化物碱度(mmol/L)=\frac{Vc\times1000}{V_1}$$

式中 V——滴定时所耗用的盐酸标准溶液的体积，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml。

各种碱度可以依表5-2所列关系，进行计算。

表5-2 碱度

项目	OH	CO_3^{2-}	HCO_3^-
$V_0=0$	0	0	V_2
$V_1=V_2$	0	$2V_0$	0
$V_0<V_2$	0	$2V_0$	V_2-V_1
$V_0>V_2$	V_0-V_2	$2V_2$	0
$V_2=0$	V_0	0	0

5.3.2.5 总硬度

这类物质将在锅炉的蒸发受热面上逐渐形成水垢，由于水垢的导热性能差，影响传热，降低锅炉效率，浪费燃料，并且易使炉管受热不均匀，造成鼓泡、变形甚至爆炸。

另外水中的硬度对纸张施胶度是不利的，主要原因是由于水中的硬度高，表示它所含有的钙、镁盐含量高。在施胶时，这些盐类会与部分已皂化的胶料作用形成不溶解的钙皂或镁皂，造成松香胶料损失。同时还有某些硬水，因纸施胶时加入了明矾，使pH值降低，这样水中所含有的部分碳酸盐就会分解析出二氧化碳气体，因而造成纸页出现针眼，纸机上有泡沫产生。此外用硬水洗涤碱法制成的浆料，水中所含有的钙盐和镁盐就会与黑液中已溶解的树脂作用，生成不溶解的钙皂或镁皂，吸附或沉积于纤维上，造成漂白的困难，更严重的还会引起树脂障碍。

水中的金属离子除碱金属以外，都能构成硬度，但天然水的硬度几乎全部决定于钙、镁离子的含量。一般称水中钙、镁的重碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐等的总含量为总硬度。

硬度的单位有以下几种。

1°（德国度） 表示1 L水中含CaO 10 mg。

毫克当量/升 表示1 L水中所含物质的毫克当量数。如1毫克当量硬度，表示1 L水中含Ca^{2+} 20.04 mg或1 L水中含Mg^{2+} 12.16 mg。

ppm 这是一种国际单位，即每百万份中的份数。如1 ppm即每百万份水中含$CaCO_3$ 1份，也相当于1 L水中含$CaCO_3$ 1 mg。

三种单位的换算。

1°（德国度）=17.9 ppm 1毫克当量/升=2.804°（德国度）

根据硬度数值，可将水分为以下几种。

极软— 硬度为0～1.5毫克当量/升；

软— 硬度为1.5～3.0毫克当量/升；

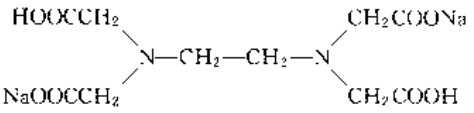
稍硬— 硬度为4.5～6.5毫克当量/升；

硬— 硬度为6.5～11.0毫克当量/升；

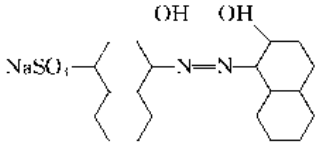
极硬 —硬度为11.0以上毫克当量/升。

用乙二胺四乙酸二钠（简称EDTA）容量法测定水的总硬度，是一个准确而快速的方法。

乙二胺四乙酸二钠的结构式如下：



当水样中有铬蓝黑指示剂



存在时与钙、镁离子形成玫瑰红色螯合物。这些螯合物的不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙、镁螯合物的不稳定常数，所以在加入乙二胺四乙酸二钠以后，钙、镁离子就从与指示剂形成的螯合物中被夺取出来而游离出指示剂。当 pH＝10 时，乙二胺四乙酸二钠先与钙离子形成螯合物，然后再与镁离子形成螯合物，滴定至终点时溶液呈现出铬蓝黑指示剂的纯蓝色，其反应式如下：

$$\underset{(Ca^{2-})}{Mg^{2+}} + \underset{\text{蓝色}}{HInd^{2-}} \longrightarrow \underset{\substack{(CaInd^{-})\\ \text{玫瑰红色}}}{MgInd^{-}} + H^{+}$$

滴到终点时：

$$\underset{\substack{(CaInd^{-})\\ \text{玫瑰红色}}}{MgInd^{-}} + H_2y^{2-} \longrightarrow \underset{(Cay^{2-})}{Mgy^{2-}} + \underset{\text{蓝色}}{HInd^{2-}} + H^{+}$$

式中 $HInd^{2-}$ 代表指示剂阴离子，H_2y^{2-} 代表乙二胺四乙酸二钠阴离子。

本法的主要干扰元素有铁、铝、锰、铜、锌等。当锰含量超过 1 mg/L 时，可加入 1% 盐酸羟胺溶液消除之。在测得结果中，应减去锰离子的含量（mmol/L）。当铁离子含量大于 1 mg/L 时，可加入氨基三乙醇消除其影响。微量铜的存在亦会使终点颜色转变不清晰，可加入 0.3～0.5 ml 硫化钠溶液以消除其影响。

由于钙离子与铬蓝黑指示剂在滴定到达等当点时的反应不能呈现出明显的颜色转变，所以当水样中镁含量很少时，需要加入已知量的镁盐，以使等当点颜色转变清晰。在计算结果时，再减去加入的镁盐量。

总硬度大于 5 mmol/L 时，需要先加酸酸化并加热除去二氧化碳。

① 缓冲溶液。将 20 g 氯化铵溶解于少量蒸馏水中，再加入 100 ml 浓氨水，用蒸馏水稀释至 1 L。

② 铬蓝黑指示剂溶液。将 0.1 g 铬蓝黑溶于 10 ml 缓冲溶液中，加入 20 ml 无水乙醇，指示剂在一个月内保持稳定。

③ 锌标准溶液。称取 0.9～1.0 g 化学纯金属锌（称准至 0.0002 g）于 250 ml 锥形瓶中，加入 10～20 ml 盐酸溶液（1∶1），使其完全溶解，移入 1 L 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，并按下式计算锌标准溶液的物质的量浓度：

$$c = \frac{m}{65.38}$$

式中 c——锌标准溶液的物质的量浓度；

m——称取金属锌质量，g。

0.0125 mol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液。称 4.65 g 乙二胺四乙酸二钠，溶解于 1 L 蒸馏水中，依下法标定其浓度。

吸取 20 ml 锌标准溶液于锥形瓶中，加蒸馏水至约 50 ml，加入几滴氨水至有微弱氨味，再加入 5 ml 缓冲溶液和 4 滴铬蓝黑指示剂，在不断摇荡下，用乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至不变的蓝色，并计算其物质的量浓度。

根据硬度大小吸取适量水样（硬度为每升 0.5～5 毫克当量时，取样 100 ml 5～10 毫克当量时取样 50 ml；取样体积小于 50 ml 时，测定前用蒸馏水稀释至 50 ml），注入锥形瓶中，加入 5 ml 缓冲溶液，3～5 滴铬蓝黑指示剂，用乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液从玫瑰红色成为不变的蓝色为止。

当硬度小于 0.5 毫克当量/升时需做空白试验。

$$\text{总硬度(mmol/L)}=\frac{Vc\times 1000}{V_1}$$

式中 V——滴定时所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

c——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml。

5.3.2.6 钙

在碱性溶液中（pH＝12），钙离子与紫尿酸胺生成红色的络合物，其不稳定常数大于钙与乙二胺四乙酸二钠络合物的不稳定常数，故在此溶液中滴加乙二胺四乙酸二钠溶液就会将紫尿酸胺取代出来，滴定到终点时呈现出游离指示剂的颜色。根据乙二胺四乙酸二钠的用量即可求得溶液中钙的含量。其反应如下：

$$\underset{\text{红色}}{CaInd^-}+H_2y^{2-}\rightleftharpoons\underset{\text{紫色}}{Cay^{2-}}+Ind^-+2H^+$$

(pH＝12)

式中 H_2y^{2-}——乙二胺四乙酸离子。

用紫尿酸胺作指示剂测定钙离子时，镁离子不参与反应，但若溶液中存在大量镁离子，则生成氢氧化镁沉淀，吸附少量钙而使结果偏低，此时可加入过量乙二胺四乙酸二钠溶液用回滴的方法消除误差，其他干扰的消除与测总硬度相同。

水样碱度大时需加入盐酸，经煮沸后除去重碳酸根离子，否则因加入氢氧化钠溶液而生成碳酸钙沉淀，使结果偏低。

用钙指示剂作滴定指示剂也很好，反应条件与用紫尿酸胺时相同。这种指示剂不与镁离子结合，当滴定到终点时，溶液由浅红色变到纯蓝，颜色变化很明显。

(1) 需用试剂

刚果红试纸。将滤纸浸入 0.1%刚果红水溶液中，待浸透后取出，然后在空气中晾干，再把它切成 1 cm×1 cm 小块。

紫尿酸胺指示剂。取 1 g 紫尿酸胺加入 25 g 氯化钾或氯化钠，在研钵中充分研磨成细粉后，贮存于密封的暗色瓶中。

0.0125 mol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液。配法见总硬度测定。

(2) 测定方法 用移液管吸取水样 50 ml（取样要求体积与总硬度同），注入 200 ml 锥形瓶中，放入刚果红试纸一小块，加入盐酸溶液（1∶1）酸化直到试纸变成蓝紫色为止。将溶液煮沸 2～3 min，冷却到 40～50 ℃后，加 2 ml 2 mol/L 氢氧化钠溶液（此时 pH＝12），

加入紫尿酸胺指示剂 20～40 mg，以乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至红色变到淡紫色为止（注意勿滴过终点），溶液保存以测定镁离子。

（3）结果计算

$$钙(mg/L)=\frac{V_c\times 1000}{V_1}\times 40.08$$

式中 V——滴定时所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

c —乙二胺四乙酸二钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1——水样体积，ml；

40.08——钙的摩尔质量，g/mol。

5.3.2.7 镁

取用乙二胺四乙酸二钠容量法滴定钙以后的溶液，破坏紫尿酸胺指示剂后，当 pH＝9～10时，在有铬蓝黑指示剂存在下，以乙二胺四乙酸二钠溶液滴定镁离子，当到达终点时，溶液呈现浅蓝色。

$$Mg^{2+}+HInd^{2-}\longrightarrow MgInd^{-}+H^{+}$$

$$\underset{\text{葡萄红色}}{MgInd^{-}}+H_2y^{2-}\longrightarrow Mgy^{2-}+\underset{\text{浅蓝色}}{HInd^{2-}}+H^{-}$$

干扰元素及干扰的消除同总硬度的测定。

（1）需用试剂 见总硬度的测定。

（2）测定方法 取测钙后的溶液，以盐酸溶液（1∶1）酸化至刚果红试纸变为蓝紫色为止，放置 5～10 min，此时溶液应无色。若颜色不退时，可加热使之退色，再加入稀氢氧化钠溶液中和，到刚果红试纸刚变红。然后加入 5 ml 胺盐缓冲溶液及 4～5 滴铬蓝黑指示剂，乙二胺四乙酸二钠标准溶液慢慢滴定，并激烈摇荡混匀，直到溶液颜色由葡萄红色经紫蓝色再到不变的浅蓝色即为终点。

（3）结果计算

$$镁(mg/L)=\frac{V_c\times 1000}{V_1}\times 24.312$$

式中 V——滴定时所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

c——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1— 水样体积，ml；

24.312——镁的摩尔质量。

5.3.2.8 铁（总铁、高铁、亚铁）

水中含有铁、锰等金属离子时，会在纸浆造纸过程中吸附纤维，引起纸或浆变色，对一些特种浆或纸，如绝缘浆或电器用纸还会造成导电度增高。

在深层地下水中铁呈低价态，当接触空气并在 pH＞5 时，便被氧化成高铁，并形成氧化物水合物（$Fe_2O_3\cdot 3H_2O$）的黄棕色沉淀。暴露于空气的水中，铁往往以不溶性氧化铁水合物的形式存在，当 pH＜5 时，高铁化合物可被溶解，因而铁可能以溶解态、胶体态、悬浮颗粒存在于水体中，水样中高铁和低铁有时同时存在。

（1）需用试剂 硫酸低铁胺标准溶液。称取 0.7022 g 硫酸低铁胺晶体[$FeSO_4(NH_4)SO_4\cdot 6H_2O$] 溶于 50 ml 蒸馏水中，再加 20 ml 浓硫酸，然后用蒸馏水稀释至 1 L，此溶液 1 ml 含 0.1 mg Fe^{2+}。用移液管吸取此溶液 10 ml 于 100 ml 容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻

度，则此液 1 ml 等于 0.01 mgFe^{2+}。

(2) 标准系列的配制　于一系列 50 ml 比色管中，分别加入 0.00，0.25 ml，0.50 ml，1.00 ml，1.50 ml，2.00 ml 硫酸亚铁胺标准溶液，用蒸馏水冲稀至 5 ml。各管中分别加入 1 ml 盐酸溶液 (1∶9)、1 ml 盐酸羟胺溶液及 1 ml 邻菲罗林溶液。摇匀后，再加入 0.5 ml 浓氢氧化胺（此时溶液应对刚果红试纸呈粉红色反应），摇匀。

(3) 测定方法

① 总铁含量。取 50 ml 水样于比色管中，然后按上述标准系列的配制方法进行操作，最后与标准系列比色。

$$总铁量(mg/L)=\frac{V\times 0.01}{V_1}\times 1000$$

式中　V——滴定时所耗用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

V_1——水样体积，ml；

0.01——每毫升标准铁含铁量。

② 低铁含量。低铁含量的测定方法与总铁相同，但不加入盐酸羟胺溶液。

③ 高铁含量。高铁(mg/L)＝总铁(mg/L)－低铁(mg/L)

5.3.2.9　铜

天然水中铜含量很少，但水体流经含铜矿床或被铜废水污染，或使用铜盐抑制水体藻类生长时水中铜含量增加，超过 1.0 mg/L 时水有异味。

标准曲线的绘制。用微量滴定管量取每毫升相当于 0.1 mg 铜标准溶液 0.00，0.25 ml，0.50 ml，0.75 ml，1.00 ml，1.50 ml，2.00 ml 分别放入 100 ml 容量瓶中，用水稀释至约为 50 ml，加入 10 ml 浓氨水，混合均匀，然后再加入 4 ml 0.25%淀粉溶液，用水稀释至近 90 ml。然后加入 10 ml 0.1%二乙基二硫氨基甲酸钠溶液，用蒸馏水稀至刻度，摇匀。用蓝色滤光片在光电比色计上进行比色，以铜含量（单位毫克）为横坐标，光密度为纵坐标，绘制成标准曲线。

(1) 测定方法　吸取 100 ml 水样于 200 ml 烧杯中，加入 5 滴 3%双氧水，在电热板上浓缩至 15 ml，冷却。加入 10 ml 浓氨水，混合均匀，然后过滤入 100 ml 容量瓶中。用热的 5%氯化铵-氢氧化铵洗液洗 8 次，待滤液冷却后，加入 4 ml 0.25%淀粉，用蒸馏水稀释近 90 ml，加入 10 ml 0.1%二乙基二硫氨基甲酸钠溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。用蓝色滤光片在光电比色计上进行比色。测量其光密度，并求得铜含量。

(2) 结果计算

$$铜(mg/L)=\frac{R}{V}\times 1000$$

式中　R——由标准曲线求得水样中相当的含铜量，mg；

V——水样的体积，ml。

5.3.2.10　锰

地下水中可能含有较高浓度溶解态的二价锰，一经析出地面接触空气，便迅速被氧化成悬胶体，若久放置可与铁等共沉淀，导致被测元素丢失，地面水中即可能有三价锰，也可能有四价锰悬浮物，为防止生成锰的氧化物沉淀或吸附在瓶壁上，取水样时应立即酸化。

在酸性条件下，当有催化剂硝酸银存在时，用过硫酸盐将可溶性低价化合物，氧化为紫色高锰酸，根据颜色深浅可用比色法测定。反应过程如下式所示：

$$2Ag^{+}+S_2O_8^{2-}+2H_2O\longrightarrow Ag_2O_2+2SO_4^{2-}+4H^{+}$$

$$2Mn^{2+}+5Ag_2O_2+4H^{+}\longrightarrow 2MnO_4^{-}+10Ag^{+}+2H_2O$$

$$2Mn^{2+}+5S_2O_8^{2-}+8H_2O\xrightarrow{Ag^{+}\text{存在下}}2MnO_4^{-}+10SO_4^{2-}+16H^{+}$$

当溶液温度在60～70 ℃时，反应可以迅速完成。少量氯离子的影响，可以加入硫酸汞而消除，有机物的存在可加入较多的过硫酸盐并适当延长加热时间而将其破坏。

(1) 需用试剂

① 硫酸汞-磷酸混合液。溶解7.5 g硫酸汞于600 ml硝酸溶液（2∶1）中，加入20 ml磷酸（相对密度1.70）和0.004 g硝酸银，搅拌，冷却后，加蒸馏水稀释至1 L。

② 锰标准溶液。溶解0.3076 g $MnSO_4\cdot H_2O$或0.4060 g $MnSO_4\cdot 4H_2O$于蒸馏水中，加入1 ml浓硫酸，移入1000 ml容量瓶内，加蒸馏水稀释至刻度，此溶液每毫升含有0.10 mg锰。将此溶液用蒸馏水稀释10倍，即得每毫升含有0.01 mg锰。

③ 标准系列的配制。于一系列100 ml锥形瓶中，分别加入每毫升含有0.01 mg锰的标准溶液0.00，0.20 ml，0.40 ml，0.80 ml，1.50 ml，2.00 ml，4.00 ml，6.00 ml，加蒸馏水至约20 ml，然后在各管中分别加硫酸汞-磷酸混合溶液2.5 ml，加热至60～70 ℃，加入约0.5 g过硫酸铵，再加热煮沸1 min。取下，在冷水流中冷却后，移入25 ml比色管中，用少量蒸馏水冲洗锥形瓶数次，洗液一并注入比色管中，再加蒸馏水稀释至刻度。摇匀后用绿色滤光片在光电比色计上测量其光密度作出标准曲线。

(2) 测定方法　取20 ml水样于100 ml锥形瓶中，按上述标准系列的配制方法进行操作，最后制得的比色液与标准系列比较，或用绿色滤光片测量其光密度求得锰含量。

(3) 结果计算

$$\text{锰含量(mg/L)}=\frac{R}{V}\times 1000$$

式中　R——由标准曲线求得水样中相当的含锰量，mg；

V——水样体积，ml。

5.3.2.11　氯化物

水中的氯化物，在高温时可产生盐酸，引起锅炉的酸腐蚀作用，因此炉水对于氯根的含量有一个标准。

滴定溶液的pH值最好保持在3.0～3.5之间，故应用溴酚蓝作指示剂。pH值太高或加入的指示剂过多，均会使结果偏低。含有溴、碘、氰离子、硫氰酸及大量的铁、亚铁离子时会干扰测定。

(1) 需用试剂

① 0.025 mol/L硝酸汞标准溶液。称取8.15 g硝酸汞溶解于少量含有1 ml浓硝酸的蒸馏水中，然后稀释至1000 ml，溶液贮藏于棕色玻璃瓶内。

② 硝酸汞溶液浓度的标定。准确吸取20 ml 0.05 mol/L氯化钠标准溶液，注入200 ml锥形瓶中，加蒸馏水至约50 ml，加混合指示剂10滴，溶液呈蓝色或红色（因pH＞4.4）则滴加0.05 mol/L硝酸溶液至溶液转变为黄色，并多加0.05 ml，此时溶液的pH值为3.3。然后在不断摇荡下，用硝酸汞标准溶液滴定，直至溶液从黄色经玫瑰红变为紫色时为止。

$$c=\frac{20\times 0.05}{V}$$

式中 c——硝酸汞标准溶液的物质的量浓度；

V ——滴定时所耗用的硝酸汞标准溶液的体积，ml。

③ 混合指示剂。溶解 0.5 g 二苯偶氮碳酰肼和 0.05 g 溴酚蓝于 100 ml 95%乙醇中，将溶液贮存于棕色玻璃瓶内，并放在暗处。

(2) 测定方法 吸取 50 ml 水样注入 200 ml 锥形瓶中，加混合指示剂 10 滴，溶液呈蓝色或红色（因 pH＞4.4），然后滴加 0.05 mol/L 硝酸溶液至溶液转变为黄色，并多加 0.05 ml，此时溶液的 pH 值为 3.3。如果加入指示剂后溶液转变为黄色（pH＜3.6），则多加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液至转变为蓝色后，再用 0.05 mol/L 硝酸溶液如上法调节酸度。然后按标定硝酸汞标准溶液浓度的方法进行操作。

(3) 结果计算

$$\text{氯离子(mg/L)}=\frac{cV\times 35.45\times 1000}{V_1}$$

式中 V——滴定时耗用的硝酸汞标准溶液的体积，ml；

c——硝酸汞标准溶液的物质的量浓度；

V_1 ——水样体积，ml。

5.3.2.12 *硫酸盐*

硫酸盐在自然界中分布广泛，地表水和地下水中硫酸盐主要来源于岩石土壤中矿物质组分的风化和溶解，金属硫化物氧化也会使硫酸盐含量增加。水中少量硫酸盐对人体健康无影响，但超过 250 mg/L 有致泻作用，食用水中的硫酸盐含量不应超过 250 mg/L。

在酸性溶液中加入氯化钡，使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀，然后根据硫酸钡的质量计算出硫酸根离子的含量。

(1) 测定方法 取过滤后的水样 200 ml，盛入 400 ml 的烧杯中，加甲基橙 2 滴，用盐酸（1∶1）酸化，然后再多加 1.5 ml，加热煮沸 5 min。乘沸慢慢滴加 10%氯化钡 5～10 ml，在电热板上煮沸，静置（最好过夜）使沉淀完全，用细密定量滤纸过滤，用热水洗至无氯离子（用硝酸银溶液检查）。将滤纸及沉淀放入已知质量的瓷坩埚中，小心置于低温灰化滤纸上，然后移入高温炉中在 800～850 ℃灼烧至恒重。

(2) 结果计算

$$\text{硫酸根离子(mg/L)}=\frac{G\times 0.4116\times\frac{1000}{V}}{\times 1000}$$

式中 G——硫酸钡的质量，g；

V——水样体积，ml；

0.4116——硫酸钡换算为硫酸根离子时的换算系数。

注：1. 沉淀硫酸钡时的溶液体积不可过大，因溶液愈多，硫酸钡的溶解随之增加，但体积亦不宜过小，因硫酸钡沉淀时，常与溶液中某些离子发生共沉淀现象，氯化钡亦如此，使结果偏高。

2. 溶液必须是酸性，一方面是防止由于吸收二氧化碳而形成 $BaCO_3$ 沉淀，再者可使 $BaSO_4$ 沉淀颗粒较大。但酸亦不宜多加，因硫酸钡之溶解量与酸成正比，酸愈多沉淀之溶解量亦增大。

3. 酸钡沉淀极易穿过滤纸，沉于杯底的沉淀，开始过滤时不要搅动，如发现沉淀透过，应加入无灰滤纸做的滤纸浆，计算时减去这部分滤纸的灰重。

5.3.2.13 *总固体物*

(1) 测定方法 将 100 ml 蒸发皿洗净，置于 105～110 ℃烘箱内，烘干后称至恒重。吸取摇荡均匀的水样 100 ml（视固体物含量多少而定）注入蒸发皿中，置水浴上蒸干后，移

入 105～110 ℃烘箱内，1 h 后取出冷却称量，再烘 30 min 称量直至恒重为止。

(2) 结果计算

$$总固形物(mg/L)=\frac{(G_1-G_2)\times 1000}{V}\times 1000$$

式中 G_1——蒸发皿和总固体物质量，g；

G_2——蒸发皿质量，g；

V ——水样体积，ml。

注：如果水样含有大量硫酸钙、硫酸镁时，105～110 ℃并不能彻底赶走此种化合物中所含的结晶水，所以就不能得到固定的质量，因此需要在较高的温度 180 ℃进行干燥。如果要精确地测定 180 ℃时干燥的总固体物，可按下法进行。

将蒸发皿在 180 ℃时烘干至恒重，用移液管吸取 5 ml 1%碳酸钠于已恒重的蒸发皿内，再用移液管吸取 100 ml 水样，放入加过碳酸钠的蒸发皿搅拌混合，将蒸发皿放在水浴锅上蒸干后，再移入 180 ℃烘箱内烘至恒重。

$$总固形物(mg/L)=\frac{(G_1-G_2-G_3)\times 1000}{V}\times 1000$$

式中 G_1——蒸发皿加总固体物和碳酸钠质量，g；

G_2——蒸发皿质量，g；

G_3——所加碳酸钠质量，g；

V——水样体积，ml。

5.3.2.14 耗氧量

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。

水中溶解的氧气对锅炉设备有强烈的腐蚀作用，因此必须把它除掉，通称采取加热除氧法。

(1) 实验原理 水中有机物质可被强氧化剂高锰酸钾所氧化。根据高锰酸钾的消耗量，可计算出有机物质的总量。测定时，在试样中加入高锰酸钾及硫酸溶液。过量的高锰酸钾用草酸钠还原，再用标准高锰酸钾溶液回滴过剩的草酸钠。

$$2KMnO_4+5Na_2C_2O_4+8H_2SO_4 \longrightarrow 5Na_2SO_4+K_2SO_4+2MnSO_4+10CO_2+8H_2O$$

当水样氯离子含量较高 (300 mg/L 以上)，在酸性溶液中氧化时，可引起如下的反应而影响测定，使结果偏高：

$$2MnO_4^-+16H^++10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+}+5Cl_2+8H_2O$$

为了避免这一干扰，可改在碱性溶液中进行氧化。

然后再将溶液变为酸性，加入草酸钠，把反应中生成的二氧化锰和过量的高锰酸钾还原：

$$MnO_2+C_2O_4^{2-}+4H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+2CO_2+2H_2O$$

从反应式可看出，在碱性溶液中进行氧化时，虽然起初生成二氧化锰，但最后仍被草酸钠还原为二价锰，故两个方法结果还是相同的。

(2) 需用试剂

① 0.005 mol/L 草酸钠溶液。准确称取在 105～110 ℃烘至恒重的基准草酸钠 0.6700 g 于 1000 ml 容量瓶内，用蒸馏水稀释至刻度。

② 1∶3 硫酸溶液。在配得的溶液中，逐渐加入高锰酸钾溶液至红色不褪为止；

③ 0.002 mol/L 高锰酸钾溶液。称取 3.3 g 高锰酸钾溶于蒸馏水中，稀释至 10 L，混

匀。经 10 d 后，用虹吸管或玻璃棉滤取澄清液于另一棕色瓶中，然后按下述方法标定其浓度。浓度的标定与耗氧量的测定同时进行，为此可将刚滴完的微红色水样加热至 60～70 ℃，于其中准确加入 10 ml 0.005 mol/L 草酸钠溶液，再用高锰酸钾溶液滴定至粉红色不退，重复滴定数次，依下式计算高锰酸钾溶液的物质的量浓度：

$$c=\frac{c_1\times V_1}{V}$$

式中 c_1——草酸钠标准溶液的物质的量浓度；

V_1——加入的草酸钠溶液的体积，ml；

V——滴定时所耗用的高锰酸钾溶液的体积，ml。

(3) 测定方法

① 在酸性溶液中的测定。取 100 ml 水样注入 200 ml 锥形瓶中，加入硫酸溶液（1∶3）5 ml 及 0.002 mol/L 高锰酸钾溶液 10 ml，向瓶中投入几根玻璃毛细管，并以小漏斗掩盖瓶口，加热并恰好煮沸 10 min（如此时高锰酸钾溶液的颜色消退，则应少取水样或增加高锰酸钾溶液的加入量，再重新测定）。取下锥形瓶准确加入 0.005 mol/L 草酸钠标准溶液 10 ml，在充分摇荡下，用高锰酸钾标准溶液滴定（此时溶液温度最好控制在 60～80 ℃）至淡红色不消失时为止。

$$\text{耗氧量(O)(mg/L)}=\frac{(V_1-V_2)c\times 8\times 1000}{V}$$

式中 V_1——滴定时所耗用的高锰酸钾溶液的体积，包括煮沸前加入的体积，ml；

V_2——滴定 10 ml 草酸钠标准溶液所耗用的高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

c——高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度；

V——水样体积，ml；

8——与 1 ml 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液相当的氧的质量。

② 在碱性溶液中测定。取 100 ml 水样注入 250 ml 锥形瓶中，加入 0.5 ml 50%氢氧化钠溶液及 10 ml 高锰酸钾溶液，投入几根玻璃毛细管，加热并煮沸 10 min，取下，加入 10 ml 草酸钠标准溶液，取下，加入硫酸溶液（1∶3）5 ml。在充分摇动下，用高锰酸钾滴定至呈现不消失的淡红色。耗氧量按上节所述公式计算。

注：当水中存在大量无机还原物质，如二价铁离子、亚硝酸根离子及硫化氢等，可将水样在冷时滴定至刚呈现不消失的淡红色后，再按前述方法进行。

5.3.2.13 溶解氧

(1) 实验原理 测定溶解氧的方法，通常于水中加入氯化锰（或硫酸锰）及碱性碘化钾以产生氢氧化锰沉淀，当水中有溶解氧存在时，氢氧化锰迅速被氧化为锰酸。

$$2NaOH+MnCl_2\longrightarrow Mn(OH)_2\downarrow+2NaCl$$

$$2Mn(OH)_2+O_2\longrightarrow 2H_2MnO_3\downarrow$$

$$2H_2MnO_3+2Mn(OH)_2\longrightarrow 2MnMnO_3+4H_2O$$

在碘化物存在下，将溶液酸化后，沉淀溶解，并同时析出与水样中溶解氧相当量的碘，可以用硫代硫酸钠溶液滴定之：

$$MnMnO_3+3H_2SO_4+2KI\longrightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+H_2O+I_2$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

亚硝酸盐存在不利于本方法之测定，因为有酸存在时亚硝酸盐同样也从碘化钾中析

出碘：

$$2NaNO_2+2KI+4HCl \rightarrow 2KCl+2NaCl+2H_2O+2NO+I_2$$

有氧化铁存在时，同样不利于本方法测定溶解氧，因同样要析出碘：

$$2Fe^{3+}+3KI \longrightarrow 2Fe^{2+}+2K^{-}+I_2$$

不用盐酸而用磷酸酸化溶液时，可以避免由于有氧化铁的存在而造成误差，因磷酸与三价铁离子形成无色络离子。若有氧化亚铁存在，部分氧与它起作用，所得的结果将较实际为低，大量的有机物同样影响氧测定的准确性。

在有大量亚硝酸盐及有机物存在的情况下，就得改变测定方法，即先后在酸性溶液中用高锰酸钾氧化亚硝酸盐及有机物，然后再测定溶解氧，故在取样后，立即进行亚硝酸盐及有机物的氧化。

(2) 需用试剂

① 氯化锰或硫酸锰溶液。33% $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶液或 48% $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 溶液。

② 碘化钾的碱性溶液。溶 500 g 氢氧化钠（如表面有碳酸钠可用蒸馏水洗去）于 300～400 ml 水中。加 150 g 碘化钾（或 135 g 碘化钠）于 200 ml 蒸馏水中。将两溶液合并用蒸馏水稀释至 1000 ml，静置 24 h 使碳酸钠沉淀后，倾出上层清液。

(3) 测定方法　取带塞的并已准确知其容积的（约 200 ml）玻璃瓶一只，将虹吸管插入瓶中以吸取水样。虹吸管头应挨近瓶底，当水样注满玻璃瓶，并连续溢出约 3 min 后才抽出虹吸管，同时立即将瓶塞塞上，并注意使瓶塞下无气泡。取下瓶塞，用移液管准确依次加入硫酸锰（或氯化锰）、碱性碘化钾溶液各 1 ml，然后盖紧瓶塞，将瓶颠倒三次，使瓶中溶液充分混合并出现棕色沉淀。注意在向瓶中加入溶液时，移液管应插入瓶内液面下 1/2 深度处才开始放出溶液，同时一面慢慢地提出移液管，此时溶解氧已固定。再吸取 5 ml 盐酸(2∶1)加入已固定的溶解氧的水样中（移液管仍应插入液面下约 1/2 深度，此时上层溢出的部分透明液体对测定无影响），盖紧瓶塞，颠倒数次使沉淀溶解，必要时亦可打开瓶塞用玻棒搅动将溶液倾入 500 ml 锥形瓶中，用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时，加入 1 ml 0.5%淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失，用已滴定至终点的溶液清洗已固定溶解氧瓶于，并倒回锥形瓶中，此时如又出现蓝色，可继续滴入 0.01 mol/L 硫代硫酸钠至蓝色恰好消失。

(4) 结果计算

$$\text{溶解氧}(mg/L)=\frac{V_c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中　V——滴定时所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

V_s——水样体积，ml；

8——1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当氧的质量。

第6章　制浆试验及其质量分析

为了进行新工艺、新理论、新原料、新产品的研究，或者改进生产中的技术经济指标，都离不开实验室的小型试验工作。实验室的小型试验是科学研究的基本环节，通过实验室的小型蒸煮试验、小型漂白试验以及小型打浆和抄纸试验的研究过程，对拟定试验方案、选择和控制工艺参数都有非常重要的意义。

6.1　蒸煮实验及其质量分析

6.1.1　蒸煮常用术语

(1) 绝干原料与风干原料

① 绝干原料是指不含水分的植物纤维原料。

② 风干原料是指绝干原料为90%、水分为10%的植物纤维原料。

(2) 蒸煮液　指原料蒸煮时所用的碱液。

(3) 总碱量（或总可滴定碱）

① 烧碱法指 $NaOH+Na_2CO_3$。

② 硫酸盐法指 $NaOH+Na_2S+Na_2CO_3+Na_2SO_3$，均以 Na_2O（或 NaOH）表示。

(4) 活性碱

① 烧碱法指 NaOH。

② 硫酸盐法指 $NaOH+Na_2S$，以 Na_2O（或 NaOH）表示。

(5) 有效碱

① 烧碱法指 NaOH。

② 硫酸盐法指 $NaOH+\frac{1}{2}Na_2S$，以 Na_2O（或 NaOH）表示。

(6) 活性度　指碱液中活性碱含量占总可滴定碱含量的质量百分比，即：

$$\text{活性度}=\frac{\text{活性碱}}{\text{总可滴定碱}}\times 100\%$$

(7) 硫化度　系硫酸盐法采用的术语，指碱液中 Na_2S 含量占活性碱 $NaOH+Na_2S$ 含量的质量分数，即：

$$\text{硫化度}=\frac{Na_2S}{Na_2S+NaOH}\times 100\%$$

计算时 Na_2S 与 NaOH 均换算为 Na_2O（或 NaOH）。

(8) 用碱量（或用碱率）　指蒸煮时活性碱用量（质量）对绝干原料的质量分数。活性碱一般以 Na_2O 表示，也可用 NaOH 表示，但应注明。

(9) 耗碱量（或耗碱率）　指蒸煮时实际消耗的活性碱质量对绝干原料质量百分比。

(10) 液比　系指装入蒸煮锅内的绝干原料质量（kg 或 t）与蒸煮总液体质量之比（包括原料中的水分以 L 或 m^3 表示）。

(11) 黑液残碱　指蒸煮后废液中所含的活性碱量。一般以 Na_2O 或 NaOH (g/L) 表示。

(12) 纸浆得率（或称收获率）

① 经蒸煮后所得绝干纸浆质量对蒸煮前绝干原料质量的百分比，称为粗浆得率。

② 把蒸煮后的粗浆经筛选后所得的绝干细浆质量对蒸煮前绝干原料质量的百分比，称为细浆得率，即：

$$\text{粗浆得率}=\frac{\text{蒸后纸浆绝干质量}}{\text{蒸前原料绝干质量}}\times 100\%$$

$$\text{细浆得率}=\frac{\text{筛后绝干纸浆质量}}{\text{蒸煮前绝干原料质量}}\times 100\%$$

(13) 纸浆硬度　纸浆的硬度是表示原料经蒸煮以后所得纸浆中残留木素和其他还原性有机物的量，它相对地表示原料在蒸煮过程中除去木素的程度，即所谓蒸解度。因此，硬度大的纸浆其蒸解度就低。测定硬度时，由于所用氧化剂的不同，测定的条件不同，故有多种硬度的表示方法，常用的方法有如下几种。

① 利用高锰酸钾来测定的有高锰酸钾值（简称 K 值）、贝克曼价、卡伯值（Kappa）。

② 利用次氯酸盐溶液来测定的有氯价、齐伯值等。

③ 利用氯来测定的有罗氏值（Roe number）。

(14) 粗渣率（或未蒸解率）　表示蒸煮浆的均匀程度，即：

$$\text{粗渣率}=\frac{\text{绝干粗渣质量}}{\text{绝干粗浆质量}}\times 100\%$$

(15) 蒸煮时间　包括升温和保温时间（升温期的小放汽也包括在内）。

(16) 升温时间　从蒸煮开始升温时起，直达到最高温度时止，这个过程所用的时间。

(17) 保温时间　指从蒸煮升温到最高温度时开始，保持这一温度值不变到蒸煮结束后大放汽时止所用的时间。

(18) 最高温度　指整个蒸煮阶段温度最高时的温度值，并在一定的时间内应保持这个温度值不变。

(19) 装锅量　指装入蒸煮器内的绝干原料总质量。

(20) 药液的亚硫酸化度　系指在中性亚硫酸盐法或碱性亚硫酸盐法的药液中，Na_2SO_3 与 $NaOH+Na_2SO_3$ 之和的质量百分比，即：

$$\text{亚硫酸化度}=\frac{Na_2SO_3\ \text{质量}}{(Na_2SO_3+NaOH)\ \text{质量}}\times 100\%$$

式中 Na_2SO_3 和 NaOH 均需换算为 Na_2O。

6.1.2　蒸煮原料的准备

6.1.2.1　试样的采取

实验室小型试验用原料虽然不多，但必须具有代表性。例如：向林区取材作某一材种制浆及造纸特性鉴定试验时，老龄及幼龄材、畸形木及受压木都不宜采用，应采用树龄适中、树干端正的材样。当向纸厂取样时，则应在切草（或削片）筛选、除尘后，输送至料仓前的皮带上，间隔一定时间多次取样（10 次以上），每次取一部分，取集成为全样品，对草类原料样品，则应注意色泽正常和水分不过大的样品。

实验室取得的原料样品，有时还需作进一步处理，例如，还需要筛选，或者对水分含量过大的样品（如新鲜木材），则需要风干后使用。

实验室所需试样仅为采集样品的一部分，可将全样在干净的水泥地上用平铲混合均匀，然后按“四分法”采取所需的试样。

所谓“四分法”是把试样堆成圆锥形，再压平，然后划十字分成四份，取其对角两份，

这种缩分法称四分法。

采取的试样装入试样瓶或塑料袋，并标记原料的来源、品种及预处理的状况，注明采样日期。

试验全部完成后，才能将未用完的试样处理掉。

6.1.2.2 *原料的切片与筛选*

草类原料可用铡刀（或剪刀）剪切成一定长度，例如稻麦草、芦苇、荻等，一般切成长度为25～30 mm，竹片长度为10～15 mm，切好的草片经8目筛子筛除去尘土、砂粒、谷粒与碎片。

蔗渣原料除有特殊要求外，一般经工厂半干法除髓，除髓率25%～30%左右即可。

蒸煮用木片多取自纸厂削片机削出的原料，对木片的尺寸要求是长×宽×厚为（15～20 mm)×(10～20 mm)×(3～5 mm）的规格，木片合格率一般要求90%以上。

6.1.2.3 *蒸煮用原料水分的测定*

原料水分的测定通常采用试样在（105±3)℃烘干至恒重，从损失的质量计算其水分含量百分数。(参考第2章或GB 2677.2—81)

6.1.3 蒸煮液的配制及其测定

根据蒸煮采用的制浆方法不同而采用不同的蒸煮药品，常用的蒸煮方法有烧碱法、硫酸盐法、亚钠法、亚铵法和溶剂制浆等，详见表6-1所示。

表6-1 常用蒸煮药品和蒸煮方法

蒸煮方法	方法代号	主要成分	适用的原料
烧碱法	Soda	$NaOH$,Na_2CO_3	棉、麻、草类等非木材纤维原料，也有少量用于阔叶木
烧碱蒽醌法	Soda+AQ	NaOH,AQ	棉、麻、草类等非木材纤维原料，也有少量用于阔叶木
硫酸盐法	KP	NaOH,Na_2S	木材和非木材等各类原料
亚硫酸盐法	AS	NaOH,Na_2SO_3	木材、荻苇等
亚铵法		$(NH_4)_2SO_3$,尿素	草类、非木材原料
乙醇法		C_2H_5OH	阔叶木、荻苇等
氧碱法		NaOH,O_2	棉短绒、麻、皮类
烧碱过氧化氢法		NaOH,H_2O_2	非木材原料
石灰法		$Ca(OH)_2$	废棉、破布、麻、稻麦草等

不同的制浆方法所采用的蒸煮液组成也各不相同，此处重点介绍烧碱法、硫酸盐法和亚硫酸盐法的蒸煮液的配制及其分析。蒸煮液的分析方法常用化学分析法，如中和法、氧化还原法、容量沉淀法等，这些分析方法的测定终点需借助指示剂或观察沉淀是否完全来判定。测定结果在一定程度上受主观因素的影响，若借助仪器分析，则较客观和快捷。

6.1.3.1 *碱法蒸煮液的配制*

氢氧化钠俗称烧碱，因此碱法蒸煮液主要包括烧碱法蒸煮液与硫酸盐法蒸煮液。在氢氧化钠的生产过程或贮运过程中，往往会吸收空气中的二氧化碳，使部分氢氧化钠转化为碳酸钠。因此烧碱法蒸煮液的成分中，除含有氢氧化钠以外，还常含有一定量的碳酸钠，无论使用固体烧碱或液体烧碱，一般是在蒸煮使用前，按蒸煮的用碱量、液比的计算，先将碱溶解和稀释至一定浓度备用。

硫酸盐法蒸煮液由氢氧化钠溶液和硫化钠溶液按蒸煮用碱量与硫化度的计算配制而成。由于硫化钠中常含有其他硫化物，因此，硫酸盐蒸煮液中的主要成分是氢氧化钠和硫化钠，此外还含有碳酸钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸钠等成分。用不同的测定方法和测定程

序，可以分别测定蒸煮液中的不同成分。

6.1.3.2 硫酸盐法蒸煮液总碱量的测定

硫酸盐法蒸煮液总碱量，指 $NaOH+Na_2S+Na_2CO_3+\frac{1}{2}Na_2SO_4$

(1) 测定原理 基于用盐酸标准溶液与蒸煮液作用，发生如下反应：

$$NaOH+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O$$

$$Na_2S+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2S\uparrow$$

$$Na_2CO_3+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$Na_2SO_3+HCl\longrightarrow NaHSO_3+NaCl$$

(2) 仪器

① 移液管。容量 25 ml，50 ml。

② 锥形瓶。容量 300 ml。

③ 容量瓶。容量 500 ml。

④ 滴定管。容量 50 ml。

(3) 试剂 0.5 mol/L 的 HCl 标准溶液和甲基橙指示剂。

(4) 测定步骤 取一 500 ml 容量瓶，预先注入新煮沸而已冷却的蒸馏水至半满，再用移液管吸取 25 ml 蒸煮液于瓶中，然后加水稀释至刻度，摇匀。

用移液管吸取 50 ml 上述制备的稀释液于 300 ml 锥形瓶中，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，以 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至橙红色。

(5) 结果计算

$$\text{总碱量(以 } Na_2O \text{ 计,g/L)}=\frac{Vc\times 0.031}{25\times\frac{50}{500}}\times 1000$$

式中 V——滴定时耗用盐酸溶液量，ml；

c——盐酸标准溶液物质的量浓度；

0.031 ——与 1 ml 1 mol/L 的盐酸相当的氧化钠的质量。

两份试样平行试验，其误差不超过 0.15 g/L。

6.1.3.3 烧碱法蒸煮液总碱量的测定

烧碱法蒸煮液总碱量指 $NaOH+Na_2CO_3$，分析方法与硫酸盐蒸煮液总碱量测定完全相同。

6.1.3.4 硫酸盐法蒸煮液活性碱的测定

(1) 测定原理 采用氯化钡将碳酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐沉淀后，再用标准盐酸溶液滴定。

$$Na_2CO_3+BaCl_2\longrightarrow 2NaCl+BaCO_3\downarrow$$

$$Na_2SO_4+BaCl_2\longrightarrow 2NaCl+BaSO_4\downarrow$$

$$Na_2SO_3+BaCl_2\longrightarrow 2NaCl+BaSO_3\downarrow$$

$$NaOH+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O$$

$$Na_2S+2HCl\longrightarrow 2NaCl+H_2S\uparrow$$

(2) 仪器

① 容量瓶。容量 500 ml。

② 锥形瓶。容量 300 ml。

③ 移液管。容量 25 ml，50 ml。

④ 滴定管。容量 50 ml。

(3) 试剂　0.5 mol/L 盐酸标准溶液；10%氯化钡溶液；甲基橙指示剂。

(4) 测定步骤　取一 500 ml 容量瓶，预先注入新煮沸而已冷却的蒸馏水至半满，用移液管吸取 25 ml 蒸煮液于瓶中，再加入 10%氯化钡溶液至沉淀完全（待沉淀下沉后，用清洁玻璃棒沾此溶液，滴于盛有稀硫酸的试管中试之，如无白色沉淀，则应再加氯化钡，直至得到白色沉淀为止），并有微过量氯化钡存在为止。最后加水稀释至刻度，摇匀。静置以便碳酸钡、硫酸钡、亚硫酸钡沉淀下降。

用移液管吸取 50 ml 上层清液于 300 ml 锥形瓶中，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至橙红色。

(5) 结果计算

$$\text{活性碱(以 NaOH 计,g/L)}=\frac{Vc\times 0.04}{25\times\frac{50}{500}}\times 1000$$

式中　V ——滴定时所耗用的盐酸溶液量，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

0.04——与 1 ml 1 mol/L 的盐酸相当的氢氧化钠的质量。

两份试样平行试验，其误差不超过 0.4 g/L。

6.1.3.5　烧碱法蒸煮液活性碱的测定

烧碱法蒸煮液中活性碱（即有效碱）指 NaOH 含量，测定方法与硫酸盐法活性碱测定完全相同。

6.1.3.6　烧碱法蒸煮液中碳酸钠的测定

(1) 差值法

碳酸钠(g/L)＝1.709 总碱量(以 Na_2O 计)－1.325 活性碱(以 NaOH 计)

式中，1.709 与 1.325 均换算为碳酸钠的系数。

(2) 双指示剂法

① 测定原理。用盐酸标准溶液滴定烧碱蒸煮液时，先用酚酞为指示剂，滴定到终点时，溶液由红色退至无色（变色范围：pH＝8.3～9.6），完成以下反应：

$$NaOH+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O$$

$$Na_2CO_3+HCl\longrightarrow NaHCO_3+NaCl$$

然后加入 1～2 滴甲基橙指示剂，继续用盐酸标准溶液滴定至橙红色（变色范围 pH＝3.9～4.4）完成以下反应：

$$NaHCO_3+HCl\longrightarrow NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$$

② 仪器

a. 移液管。容量 25 ml，10 ml。

b. 容量瓶。容量 250 ml。

c. 锥形瓶。容量 25 ml。

d. 滴定管。容量 50 ml。

(3) 试剂　0.5 mol/L 盐酸标准溶液

(4) 测定步骤　用洁净的移液管吸取 25 ml 烧碱蒸煮液于 250 ml 容量瓶中，加蒸馏水

稀释至刻度，摇匀。

另取一移液管，吸取上述稀释液 10 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加入酚酞指示剂 1～2 滴，用盐酸标准溶液滴定至酚酞退为无色，记下盐酸标准溶液的耗用量，设为 V_1，然后往锥形瓶加入 1～2 滴甲基橙指示剂，继续用盐酸标准溶液滴定至橙红色，记下第一次滴定终点至第二次滴定终点耗用的盐酸标准溶液量，设为 V_2。

(5) 结果计算

$$NaOH(g/L)=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 0.040}{25\times\frac{10}{250}}\times 1000$$

$$Na_2CO_3(g/L)=\frac{2V_2c\times 0.053}{25\times\frac{10}{250}}\times 1000$$

式中 V_1——第一次滴定终点时耗用盐酸标准溶液量，ml；

V_2——第一次滴定终点至第二次滴定终点所耗用盐酸标准溶液量，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

0.040 与 0.053 是与 1 ml 1 mol/L 的盐酸标准溶液相当的氢氧化钠和碳酸钠的质量。

测定碳酸钠含量采用从总碱量中减去活性碱的差值法，不适用于硫酸盐法蒸煮液。采用双指示法操作简单，只需采取一次试样，而且不需经沉淀分离的操作就可以同时测定两种不同成分。双指示剂法还可用于土碱分析。土碱是天然碱，其主要成分是碳酸钠，还含有一部分碳酸氢钠。

6.1.3.7 *硫酸盐法蒸煮液中硫化钠的测定*

硫酸盐蒸煮液中除含有氢氧化钠、硫化钠以外，常含有其他含硫的还原物，如亚硫酸钠、硫代硫酸钠。其中硫化钠的测定可以用还原物法、双指示剂法、硝酸银氨法。还原物法是硫化钠的间接测定法，由于产生大量硫化锌沉淀会吸附被测定成分，影响测定结果，而且操作较繁。双指示剂法一般分析结果偏高，具不稳定性，因为硫化钠是强碱弱酸盐，会产生部分水解反应，中和反应的等当点呈碱性，同时容易受空气氧化。硝酸银氨法可以直接而迅速测定，不需经沉淀分离，也不用内外指示剂，操作简便，且准确度较高，得到广泛采用。

(1) 还原物法

① 测定原理。总还原物包括硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠。采用沉淀操作，分离出各种成分，然后用碘量法测定。各成分与碘的反应如下：

$$Na_2S+I_2\longrightarrow 2NaI+S$$

$$Na_2SO_3+I_2+H_2O\longrightarrow Na_2SO_4+2HI$$

$$2Na_2S_2O_3+I_2\longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

② 测定步骤

a. 测定总还原物（$Na_2S+Na_2SO_3+Na_2S_2O_3$）。用移液管吸取 25 ml 蒸煮液于 100 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。从滴定管中放出 0.05 mol/L 碘标准溶液 25～30 ml 于 250 ml 锥形瓶，加 5 ml 浓度为 20%的醋酸，并用约 30 ml 水冲洗瓶之内壁，摇匀，然后注入 10 ml 已稀释的蒸煮液于酸化的碘液中，并摇荡瓶中物，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘，至淡黄色时，加入淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失。

$$\text{总还原物（以 } Na_2S \text{ 计)(g/L)} = \frac{\left(V_1 c_1 - V_2 \ \frac{1}{2} c_2\right) \times 0.078}{25 \times \frac{10}{250}} \times 1000$$

式中 V_1——加入的碘标准溶液量，ml；

c_1 ——碘标准溶液的物质的量浓度；

V_2 ——滴定耗用硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度；

0.078——与 1 ml 1 mol/L 的碘溶液相当的硫化钠的质量。

两份平行试验，误差不超过 0.20 g/L。

b. 测定硫化钠以外还原物（$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$）。在测定前，先用碳酸锌除去试验溶液中的硫化钠，其反应为：

$$Na_2S + ZnCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + ZnS\downarrow$$

用移液管吸取 50 ml 蒸煮液于 150 ml 烧杯中，加入 15 ml 0.5 mol/L 硫酸锌及 15 ml 0.5 mol/L 碳酸钠新配置的混合液，混合均匀，静置使沉淀下降。加一滴硝酸银氨溶液，如果在清液中有黑色或褐色云状沉淀，则表示还要加碳酸锌。即再加 5 ml 硫酸锌及 5 ml 碳酸钠混合液，再试，直到清液中不含硫化物为止。记下硫酸锌及碳酸钠的用量。

另吸取 50 ml 蒸煮液于 250 ml 容量瓶中，加入上述除去全部硫化物所需的硫酸锌及碳酸钠量，混合均匀，稀释至刻度，摇匀，过滤。如滤液不清，重滤一次。用移液管吸取滤液 25 ml，按照测定总还原物方法置于酸化的碘标准溶液中，以硫代硫酸钠标准溶液滴定。

$$\text{亚硫酸钠及硫代硫酸钠(以 } Na_2SO_3 \text{ 计)(g/L)} = \frac{\left(c_1 V_1 - \frac{1}{2} c_2 V_2\right) \times 0.126}{50 \times \frac{25}{250}} \times 1000$$

式中 V_1——加入的碘标准溶液体积，ml；

c_1 ——碘标准溶液的物质的量浓度；

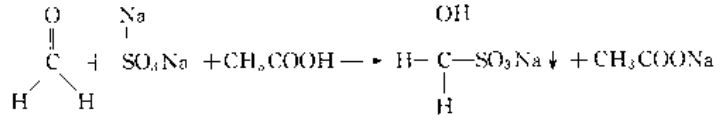
V_2——滴定时耗用的硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_2——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

0.126——与 1 ml 1 mol/L 的碘溶液相当的亚硫酸钠的质量。

两份平行试验，误差不超过 0.25 g/L。

③ 测定硫代硫酸钠。用除去硫化钠后测定亚硫酸钠及硫代硫酸钠的试液，加入甲醛及醋酸溶液，使亚硫酸钠成为甲醛-亚硫酸氢钠加成体，不与碘作用，然后再测硫代硫酸钠。反应如下：



白色晶体

用移液管吸取上述测定亚硫酸钠及硫代硫酸钠用的试液 50 ml 于 150 ml 锥形瓶中，加入 5 ml 40%甲醛溶液及 20 ml 20%醋酸至呈酸性，以淀粉溶液为指示剂，用 0.1 mol/L 碘标准溶液滴定至蓝色不消失。

$$\text{硫代硫酸钠(g/L)} = \frac{Vc \times 0.3162}{50 \times \frac{50}{250}} \times 1000$$

式中 V——滴定时耗用的碘标准溶液量，ml；

c——碘标准溶液物质的量浓度；

0.3162——与 1 ml 1 mol/L 的碘溶液相当的硫代硫酸钠的质量。

④ 测定亚硫酸钠

亚硫酸钠的含量由计算可得：

$$\text{亚硫酸钠(g/L)}=(Na_2SO_4+Na_2S_2O_3)-0.3987\times Na_2S_2O_3$$

式中 0.3987——硫代硫酸钠换算为亚硫酸钠的系数。

⑤ 测定硫化钠

硫化钠含量由计算可得：

$$\text{硫化钠(g/L)}=\text{总还原物量}-0.619\times Na_2SO_4-0.247\times Na_2SO_3$$

式中 0.619 及 0.247——亚硫酸钠、硫代硫酸钠换算为硫化钠的系数。

(2) 双指示剂法

① 测定原理。硫化钠与碳酸钠一样是二元弱酸盐，在不同的 pH 值，可以中和到不同程度，从而经过计算求出不同组分的量。

② 测定步骤。吸取 25 ml 蒸煮液于预先盛有不含二氧化碳的蒸馏水的 500 ml 容量瓶中，加入 10%氯化钡，使蒸煮液中的碳酸钠和亚硫酸钠完全被沉淀，吸取澄清液 50 ml 于 300 ml 锥形瓶中，先以酚酞为指示剂。用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至终点，设盐酸用量为 A ml，再于滴定后的溶液中加甲基橙指示剂 1～2 滴，继续用盐酸溶液滴定至橙红色，设此时的盐酸总用量为 B ml。

③ 结果计算。以酚酞为指示剂滴定至终点时，所测组分为 $NaOH+\frac{1}{2}Na_2S$。

以甲基橙为指示剂滴定至终点时，所测组分为 $NaOH+Na_2S$。

$$\text{氢氧化钠(g/L)}=\frac{[A-(B-A)]\times c\times 0.04}{25\times\frac{50}{500}}\times 1000$$

$$\text{硫化钠(g/L)}=\frac{2(B-A)\times c\times 0.039}{25\times\frac{50}{500}}\times 1000$$

式中 c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

0.04 及 0.039——分别与 1 ml 1 mol/L 的盐酸标准溶液相当的氢氧化钠及硫化钠的质量。

(3) 硝酸银氨法

① 测定原理。硫化钠能与硝酸银氨溶液作用，生成黑色硫化银沉淀，根据硝酸银标准溶液的消耗，可以测得硫化钠的量。

硝酸银溶液中必须加入氢氧化铵的原因是其形成离解度非常低的银铵络离子，由于一般制造硫化钠的原料——芒硝中都含有一定量的氯化钠带入到硫化钠中，而银铵络离子只能使溶解度极低的硫化银沉淀出来，而防止氯化银的沉淀。

② 试剂。标准硝酸银氨溶液。称取 87.07 g 硝酸银溶解于少量水中，加入 250 ml 氢氧化铵（相对密度 0.9），然后移入 1000 ml 容量瓶中，加水至刻度，摇匀后装入棕色试剂瓶中备用。此标准硝酸银氨溶液，1 ml 相当于 0.02 g 硫化钠。

③ 测定步骤。用移液管吸取 5 ml 蒸煮液于 250 ml 锥形瓶中，由滴定管滴入标准硝酸银氨溶液，滴定时慢慢旋动锥形瓶，使生成的硫化银沉淀凝聚，接近终点时剧烈的旋动，使沉

淀聚集于透明的浅褐色溶液中，继续滴定，每加一滴硝酸银氨溶液，就剧烈的旋动锥形瓶，直至不再有黑色沉淀形成即为终点，记录硝酸银氨溶液用量。

④ 计算结果

$$硫化钠(g/L)=\frac{V\times 0.02}{5}\times 1000$$

式中 V— -滴定时耗用硝酸银氨标准溶液的体积，ml。

⑤ 注意事项。开始滴定时，滴定速度可以快一些，而锥形瓶的旋动应慢一点，这样有利于大颗粒沉淀的生成。接近滴定终点时，滴定速度要慢，逐滴加入，并伴随剧烈旋动，使新生成的沉淀被大颗粒沉淀吸附，有利于终点的观察。

6.1.3.8 亚硫酸盐蒸煮液的配制

现代亚硫酸盐法制浆，已由过去的酸性亚硫酸钙法可溶性盐基（例如：Mg^{2+}，NH_4^+，Na^+）发展，因此蒸煮液的 pH 值范围很广（pH＝1～13）。不同 pH 值的亚硫酸盐法制浆，可以适应不同原料、不同产品的特性要求。

不同 pH 值的亚硫酸盐蒸煮液，随 pH 值不同，蒸煮液的主要成分也不同，如表 6-2 所列。

表 6-2 蒸煮液的组成

蒸煮方法	pH 值	蒸煮液主要成分
酸性亚硫酸盐	<2	HSO_3^-，SO_2，H^+
亚硫酸氢盐	3～5	HSO_3^-
微酸性亚硫酸盐	5～6	HSO_3^-，SO_3^{2-}
中性亚硫酸盐	8～9	SO_3^{2-}
碱性亚硫酸盐	>10	SO_3^{2-}，OH^-

配制不同 pH 值的亚硫酸盐蒸煮液，可以在制酸时吸收不同量的二氧化硫来调制，也可以由亚硫酸盐加碱来配成。

蒸煮液中各主要成分都同时依照下列动态平衡而变化着：

$$[H^+][OH^-]=10^{-14}$$

$$\frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}=K_1$$

$$\frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}=K_2$$

所以某一浓度的亚硫酸溶液中，各种离子的成分和浓度都是随 H^+ 的浓度而变化的。

蒸煮液的 pH 值要求不同，所采用的盐基亦应不同，一般 pH 值小于 2 时多采用钙盐基；pH＝3～6 时多采用镁盐基；pH＝8～9 时，常采用铵盐或钠盐基；当 pH 值大于 10，则采用钠盐基。

6.1.3.9 酸性亚硫酸盐蒸煮液分析

(1) 测定原理

以镁盐蒸煮液为例：

$$Mg(HSO_3)_2$$

$$MgO\cdot SO_2+MgO\cdot SO_2+H_2O\cdot SO_2$$

化合 SO_2(C·A)　　游离 SO_2(F·A)

总 SO_2(T·A)

与碘的氧化还原反应用以测定总 SO_2 的含量：

$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 2H^+ + 2I^-$$

与氢氧化钠的中和反应用以测定游离 SO_2 的含量：

$$Mg(HSO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow MgSO_3 + Na_2SO_3 + 2H_2O$$

(2) 仪器与试剂

① 锥形瓶。容量 250 ml。

② 0.05 mol/L 碘标准溶液。

③ 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液。

(3) 测定步骤

① 试样准备。用移液管吸取蒸煮液 10 ml 于 100 ml 已盛一部分蒸馏水的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，备用。

② 总二氧化硫的测定。取一容量 250 ml 锥形瓶，预先注入 50～100 ml 蒸馏水及 1～2 ml 新配制的淀粉指示剂，用移液管吸取 10 ml 上述稀释蒸煮液注入锥形瓶，以 0.05 mol/L 碘标准溶液滴定至恰显蓝色。

$$\text{总 } SO_2 \text{ 含量} = \frac{Vc \times 0.064}{10 \times \frac{10}{100}} \times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用碘标准溶液的体积，ml；

c——碘标准溶液物质的量浓度；

0.064——与 1 ml 1 mol/L 的碘溶液相当的二氧化硫的质量。

③ 游离 SO_2 的测定。取一容量 250 ml 锥形瓶，预先注入 50～100 ml 蒸馏水及数滴酚酞指示剂，用移液管吸取 10 ml 上述稀释蒸煮液，注入锥形瓶，以 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至恰现粉红色能稳定 60 s 为止。

$$\text{游离 } SO_2 \text{ 含量} = \frac{Vc \times 0.032}{10 \times \frac{10}{100}} \times 100\%$$

式中 V——滴定时所耗用的氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c——氢氧化钠标准溶液物质的量浓度；

0.032——与 1 ml 1 mol/L 的氢氧化钠相当的二氧化硫的质量。

④ 化合 SO_2 计算

$$\text{化合 } SO_2 \text{ 含量} = \text{总 } SO_2 \text{ 含量} - \text{游离 } SO_2 \text{ 含量}$$

6.1.3.10 *亚硫酸铵法蒸煮液的分析*

亚铵法制浆所用蒸煮液，一般是先由氨水或碳酸氢铵吸收二氧化硫制得亚硫酸铵溶液，再加入少量的游离氨，在中性或弱碱性的条件下调制而成的。亚铵法制浆是我国目前中小型纸厂采用亚硫酸盐法制浆的一种较普遍的方法。

(1) 测定原理 用碘液氧化溶液中的亚硫酸铵和亚硫酸氢铵，反应如下：

$$(NH_4)_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2HI$$

$$NH_4HSO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow NH_4HSO_4 + 2HI$$

用双氧水氧化溶液中的亚硫酸铵和亚硫酸氢铵，再用氢氧化钠中和，反应如下：

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

$$NH_4HSO_3 + H_2O_2 \longrightarrow NH_4HSO_4 + H_2O$$

$$(NH_4)_2HSO_4 - 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2NH_4OH$$
$$2NH_4HSO_4 + 2NaOH \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4$$

当用硫酸置换溶液中的亚硫酸铵和亚硫酸氢铵，并中和氢氧化铵，然后加甲醛分解铵盐并生成硫酸时，可用氢氧化钠中和滴定，反应如下：

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$
$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$2NH_4OH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$
$$2CH_2O + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2CH_2OHNH_2 + H_2SO_4$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

(2) 仪器与试剂

① 容量瓶。容量 100 ml。

② 锥形瓶。容量 250 ml。

③ 移液管。容量 5 ml。

④ 0.05 mol/L 碘标准溶液。

⑤ 0.05 mol/L 硫酸标准溶液。

⑥ 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

⑦ 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液。

⑧ 3%双氧水溶液。

⑨ 25%中性甲醛溶液。

⑩ 甲基橙指示剂。

⑪ 酚酞指示剂。

(3) 测定步骤　用移液管移取 5 ml 亚铵溶液于 100 ml 容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，摇匀备用。

先用移液管移取稀释液 5 ml 于盛有 10 ml 蒸馏水的 250 ml 三角瓶中。加 3%双氧水 20 ml 及 1 滴甲基橙指示剂，如呈红色，表示有亚硫酸氢铵及亚硫酸铵混同存在，如呈黄色，表示有亚硫酸铵及氢氧化铵混同存在。

① 用移液管移取稀释液 5 ml 于盛有 25 ml 浓度为 0.05 mol/L 的碘标准液的 250 ml 锥形瓶中（如试液中有游离氨存在，则加 0.05 mol/L 硫酸约 10 ml 中和）混合均匀，以 0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定至淡黄色，加淀粉指示剂 1～2 ml，继续滴定至蓝色消失为止，记下 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液耗用量（V_1）。

② 用移液管移取稀释液 5 ml 于盛有 20 ml 蒸馏水的 250 ml 锥形瓶中。加 3%双氧水 20 ml 及 1～2 滴甲基橙指示剂，如呈红色，以 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至橙黄色，记下消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液的体积（V_2）。

③ 用移液管吸取上述稀释液 5 ml 于盛有 20 ml 蒸馏水的锥形瓶中。加 3%双氧水 20 ml 及 1～2 滴甲基橙指示剂，如呈黄色，以 0.05 mol/L 硫酸溶液滴定至橙红色为止，记下消耗 0.05 mol/L 硫酸溶液的体积（V_3）。

④ 用移液管吸取上述稀释液 5 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加甲基橙 1～2 滴（如呈红色，则加 0.05 mol/L 硫酸 2 ml）。如呈黄色，则以 0.05 mol/L 硫酸中和后，并过量 10 ml，然后加热煮沸 5 min，冷却后以 0.1 mol/L 氢氧化钠中和之后，加入中性的 25%甲醛溶液 5 ml，混合 3～5 min，加入 1%酚酞 3～4 滴，以 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至玫瑰红色不

退为止，记下耗用氢氧化钠的体积（V_1）。

（4）计算结果

① 总亚硫酸盐(以亚硫酸铵计,g/L)$=\dfrac{\left(Vc-\dfrac{1}{2}V_1c_1\right)\times 0.116}{5\times\dfrac{5}{100}}\times 1000$

② 亚硫酸氢铵(g/L)$=\dfrac{V_2c_2\times 0.099}{5\times\dfrac{5}{100}}\times 1000$

③ 亚硫酸铵(g/L)$=\dfrac{\left[\left(Vc-\dfrac{1}{2}V_1c_1\right)-V_2c_2\right]\times 0.116}{5\times\dfrac{5}{100}}\times 1000$

④ 氢氧化铵(以氨计,g/L)$=\dfrac{V_3c_3\times 2\times 0.017}{5\times\dfrac{5}{100}}\times 1000$

⑤ 硫酸铵(g/L)$=\dfrac{V_4c_2\times 0.066}{6\times\dfrac{5}{100}}\times 1000-(\text{亚硫酸氢铵}\times\dfrac{132}{99})-(\text{亚硫酸铵}\times\dfrac{132}{116})$

式中 c——碘标准溶液的物质的量浓度；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

c_2——氢氧化钠溶液的物质的量浓度；

0.116——与 1 ml 1 mol/L 碘溶液相当的亚硫酸铵的质量；

0.099——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液相当的亚硫酸氢铵的质量；

2×0.017——与 1 ml 1 mol/L 的硫酸溶液相当的氨的质量；

0.066——与 1 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液相当的硫酸铵的质量。

6.1.3.11 无水亚硫酸钠含量的测定

用中性或碱性亚硫酸盐法制浆时，常用固体亚硫酸钠加碱（Na_2CO_3 或 NaOH）配制而成，由于亚硫酸钠不稳定，极易氧化，在蒸煮试验时一般多采用即时称取固体亚硫酸钠溶解后送入蒸煮器，也可以配成溶液用前测定浓度后使用。但亚硫酸钠溶液不宜久存，使用前必须再标定。

（1）测定原理 利用过量的碘与亚硫酸钠反应，然后在酸性条件下用硫代硫酸钠标定剩余的碘。

（2）测定步骤 以减量法快速准确称取试样 0.25 g（称准至 0.0001 g），置于 250 ml 锥形瓶中，事先在瓶中加入 0.1 mol/L 碘标准溶液 50 ml 及蒸馏水 30～50 ml，混合后静置 5 min，加入浓盐酸 1 ml，混匀。以 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴至淡黄色时，加入 5 ml 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失。

（3）结果计算

$$\text{亚硫酸钠含量}=\frac{\left(Vc-V_1\dfrac{1}{2}c_1\right)\times 0.126}{W}\times 100\%$$

式中 V——加入的碘标准溶液的体积，ml；

c——碘标准溶液的物质的量浓度；

V_1— 滴定时耗用硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c_1 — 硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

0.126— 与 1 ml 1 mol/L 的碘溶液相当的亚硫酸钠的质量；

W——试样质量，g。

6.1.4 蒸煮试验方案的制订

6.1.4.1 拟定蒸煮试验方案的意义

从全面质量管理的观点来说，蒸煮过程是制浆造纸全过程的重要环节，直接关系到产品的质量、产量以及经济效益。

为了合理的组织生产，提高产品质量、产量、挖掘设备潜力，或者为了进行基础理论研究，探索某些规律，为工业生产的自动化、现代化提供数据……都必须进行小型蒸煮试验。若通过小型蒸煮试验指导工业生产，可以用较少的费用，取得较快和较大的经济效益。

6.1.4.2 蒸煮试验方案的分类

根据蒸煮试验的目的不同，试验可以分为以下几种不同类型。

(1) 试验新产品 每种纸和纸板由于用途不同，都有它的质量指标的要求，过去人们常说“纸是打浆机中打出来的”。这种说法在造纸工业科学技术高度发展的今天，是很不全面的。纸和纸板的性能，更重要的是由构成纸和纸板的纸浆的纤维形态和化学组成所决定。因此，如何根据产品的质量要求，选择合适的蒸煮原料、蒸煮方法和蒸煮程度，使纸浆的组成和性能符合纸和纸板的质量要求，这就是蒸煮试验的目的。

例如，生产水泥袋纸用的浆和生产描图纸或书写纸用的浆，其蒸煮条件、蒸煮程度就迥然不同。

(2) 开辟制浆的新原料 当前，世界上造纸工业的发展速度，很大程度上受到木材纤维资源不足的限制，因此，造纸用的纤维资源如何开源节流，成为造纸行业重要的研究课题。一种植物纤维能否成为造纸的原料，除了了解原料的纤维形态，化学组成以外，还必须通过蒸煮试验了解它的蒸煮情况，如蒸煮过程的药品消耗，蒸煮以后的纸浆得率及各项物理和化学的性能等，以上各点是评价一种纤维原料在造纸工业生产过程中，技术和经济上是否可行的重要依据。同时，也是建设造纸原料基础地时，选育、培植原料品种的决策依据。

例如：全树木片的利用；小径材、枝桠材的合理利用；以及我国北方发展速生的杨木、桦木，南方发展速生的马尾松、火炬松、桉木等都需要通过小型蒸煮试验提供数据，作为决策的理论依据。

(3) 研究新的制浆方法 随着世界科学技术的进步，各门学科间的相互渗透、相互启示，制浆过程的蒸煮工艺也在不断的发展变化，推陈出新。

例如：分级蒸煮（即不同蒸煮阶段，采用不同 pH 值和不同组成的蒸煮液）；两段制浆（即采用不同药品的化学蒸煮或化学预处理与机械磨浆相结合）；各种添加剂在蒸煮中的应用（例如蒽醌、蒽氢醌、氨基磺酸、烷基磺酸钠等的应用）等．都是通过小型试验，并对试验效果进行评价后，才推广到工业生产中应用的。

(4) 蒸煮工艺的最优化 蒸煮后纸浆的质量受多种因素的影响（例如原料品质和规格；药品用量及组成；液比、蒸煮最高温度和蒸煮曲线等），因此，蒸煮效果实为多变函数。如何使工厂的蒸煮工序规程最优化，必须从实际出发，从工厂的生产设备条件、供汽条件、后续工序（如磨浆、筛选、漂白、打浆、抄纸等）的具体情况出发，通过小型蒸煮试验作出选择，才可能合理组织生产，做到既提高产品的质量与产量，又能最大限度的挖掘设备的潜

力，取得最佳的经济效果和最佳的生产平衡。

(5) 蒸煮历程的研究　当某一产品确定了某种原料，初拟了一组蒸煮工艺参数后，若需要了解蒸煮过程各种成分（例如药液组成及浓度及原料中各种成分）的变化规律，则必须将蒸煮过程分为若干阶段，取样进行分析，进行蒸煮历程的研究，从而选择适合产品性能要求的蒸煮曲线，为制订蒸煮操作规程提供理论依据，并从蒸煮历程的研究中，探讨蒸煮过程的反应机理。

(6) 蒸煮动力学的研究　蒸煮动力学研究的内容是蒸煮的化学反应速率，主要指蒸煮过程脱木素的速率和碳水化合物溶出的速率。根据研究得知蒸煮过程的各种参数之中，药品用量对反应速率虽有影响，但影响比较小，而且药品用量变化受到许多限制。而蒸煮温度（对亚硫酸盐法蒸煮来说除了温度还有蒸煮液的 pH 值）对脱木素的速率影响最大。若将蒸煮的最高温度降低，就可以使半纤维素和纤维素的降解减少，从而增加纸浆的得率。由于原料费用占纸浆生产成本的 50%～70%，因此，从经济的角度看，降低蒸煮温度、提高纸浆得率不仅可以降低生产成本，而且也是节约纤维原料的有效途径，是很有意义的。可是，从发挥蒸煮设备的生产能力来说，蒸煮时间也是很重要的，不能采用过低的蒸煮温度，而使蒸煮速度过慢，导致蒸煮时间过长，使生产率下降。因此，必须对蒸煮纸浆的得率（单位绝干原料的纸浆产量）与产率（单位时间和单位锅容的产浆量）同时考虑。因此蒸煮温度的选择就显得特别重要。

通过不同蒸煮温度下，脱木素反应速率的研究，可以求得脱木素反应的速率常数以及相对反应的速率常数，从而可以计算蒸煮的 H 因子及活化能，因此，又可以为蒸煮过程的自动控制提供重要参数和必要的数学模型。

6.1.5　蒸煮试验设备与操作

6.1.5.1　蒸煮设备

目前国产蒸煮设备主要有电热回转蒸煮锅、小群罐、油浴锅、空气浴蒸煮锅、立式药液循环蒸煮锅等。

(1) 15 立升电热蒸煮锅

型号：ZQS1 型。

有效容积：15 立升。

装锅量：1～1.5 kg 绝干原料。视原料情况而定，如麦草为 1 kg，木片为 1.5 kg。

设计压力：1.2 MPa。

工作压力：0.8 MPa。

加热方式：电热套温控加热，功率 4.5 kW。

药液和原料的混合方式：锅体运转式。

运转速度：约 1 r/min。

结构原理：如图 6-1。

工作原理：按照制定的蒸煮工艺条件，把原料连同化学药品、液体（如水）、蒸煮助剂等一起加入桶中搅拌，混合均匀后装入锅内，盖好锅盖，拧紧螺栓，打开电源开关便可转动，然后进行升温、小放汽、保温等过程，到达规定时间后即可放锅倒料。

(2) 立式电热药液循环蒸煮锅

型号：ZQS1—Ⅲ。

有效容积：15 L。

装锅量：1 kg 绝干原料。

设计压力：1.2 MPa。

工作压力：0.8 MPa。

药液和原料的混合方式：药液循环式，液体由泵从锅底或中下部抽出，再从顶部送入锅内，反复循环。

加热方式：电加热，功率 4.5 kW．自动控温。

结构原理：如图 6-2 所示。

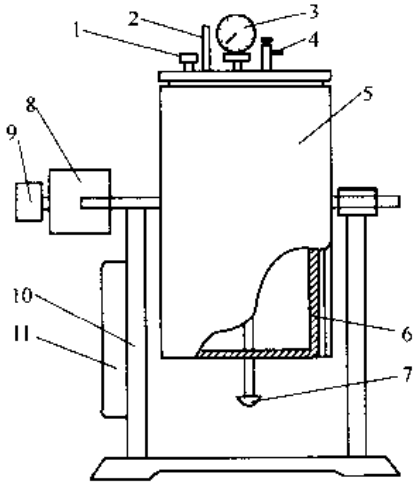


图 6-1　15 立升电热蒸煮锅

（生产单位：陕西科技大学机械厂）

1—安全阀；2—温度计；3—压力表；4—放汽阀；5—锅体；6—加热套；7—热电偶；8—调速器；9—电机；10—机架；11—控制器

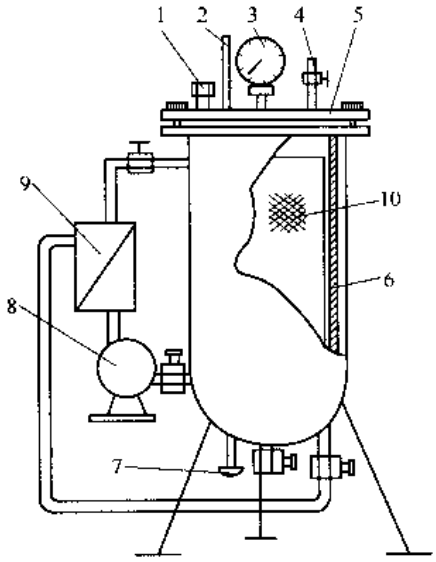


图 6-2　立式电热药液循环蒸煮锅

1—安全阀；2　温度计；3—压力表；4—放汽阀；5—锅盖；6—锅体及加热套和保温层；7—热电偶；8—送液泵；9—热交换器；10—网架

工作原理：原料放入锅内网架中通过药液循环浸透作用，并在温度和压力存在的环境中反应，经过较短的时间就可分离成浆。

生产单位：陕西科技大学机械厂。

（3）蒸煮小群罐

有效容积：每只 1 L。

装锅量：100 g 绝干原料，每锅可同时放入 4 个小罐。

设计压力：3.0 MPa。

加热方式：置于电回转热蒸煮锅内，以高温水浴加热。

操作方法：把计量好的原料和药液按工艺条件配制好并混合均匀后装入小罐内，盖紧螺盖后放入蒸煮锅内进行蒸煮试验。

（4）8 罐油浴蒸煮锅　每只小罐的容积为 1 L，可装绝干原料 100 g，同时可平行使用 8 个蒸煮罐进行试验。加热方式为导热油或甘油，受电热管加热后传递给蒸煮罐制浆。但存在油受热发烟等污染，现在很少应用。

（5）12 罐空气浴蒸煮锅　结构和原理与 8 罐油浴锅相同，主要是克服了油烟污染的问题，将 8 罐改为 12 罐，并且在闭封的空气电热恒温干燥箱内进行蒸煮，为进行四因素三水

平正交试验提供了科学的实验条件。

(6) 平板筛浆机

型号：ZQS5。

有效容积：20 L。

搅拌转速：540 r/min。

往复振动次数：564 次/min。

筛板筛缝规格：0.2 mm；0.25 mm；0.3 mm；0.4 mm；0.5 mm。

工作原理：通过筛板下层的振动体产生高频振动形成真空抽吸和压力冲刷作用，使细浆穿过筛缝而流出，粗浆则留于筛板上面。

生产单位：陕西科技大学机械厂。

6.1.5.2 蒸煮工艺条件的确定

蒸煮应根据原料的特征和对产品的要求而制定工艺条件，其制定原则为经济合理、技术可靠，可根据所学理论和试验要求确定工艺条件。

下面介绍麦草、竹子和木片制取化学浆的蒸煮条件，供确定工艺条件时参考。

由于麦草的结构疏松，其木素含量相对于竹子和木材又较少。因此，对不同的蒸煮方法适应性较强，可采用苏打法（Soda）、硫酸盐法（KP）和近年来发展的苏打-蒽醌法（Soda-AQ）；而竹子由子其组织紧密，木素含量又较高，因此，通常多采用脱木素作用较强的硫酸盐法。表 6-3 是蒸煮工艺条件范例。

表 6-3 蒸煮工艺条件范例

工艺条件	麦草		竹子	木片
	KP	Soda-AQ	KP	KP
装锅量/g	1000	1000	1200	1200
液比	1∶6	1∶6	1∶4	1∶4
用碱量/%	10(Na_2O 计)	12(Na_2O 计)	15-18(Na_2O 计)	18～23(Na_2O 计)
碱化度/%	10		20	20～25
AQ/%		0.05	0.05～0.1	0.05～0.1
最高温度/℃	153±5	154±5	164±5	170±5
蒸煮曲线				
空运转	约 5 min	约 5 min	约 5 min	约 5 min
升温	60 min	60 min	90 min	90 min
小放汽	升温至 105 ℃时进行，压力降至 0	升温至 105 ℃时进行，压力降至 0	第一次：同左 第二次：由 0.25 MPa 压力降至 0	第一次：同左 第二次：由 0.25 MPa 压力降至 0
保温	30 min	60 min	90 min	90 min
大放汽	约 10 min	约 10 min	约 10 min	约 10 min

6.1.5.3 蒸煮操作程序

(1) 蒸煮前的准备

① 按试验目的与要求制订蒸煮方案及具体的蒸煮工艺条件。

② 测定原料水分，并根据试验规模计算绝干原料和风干原料需用量，并用台秤称好，备用。

③ 标定蒸煮液的浓度，根据蒸煮条件及绝干原料用量计算出药品的取用量及补充的水量。

④ 将所需加入的药品和补充水的 4/5 在塑料桶（或烧杯）内混合均匀配成蒸煮液，备用，余下的 1/5 补充水用来冲洗盛蒸煮液的容器用，冲洗液应一并加入蒸煮器。

(2) 蒸煮操作（以电热回转蒸煮锅为例）

① 检查蒸煮锅是否清洁，零配件是否齐全，压力表指针是否指零点，并关闭锅底取液阀门。

② 把原料装入蒸煮锅中，当原料装入 1/3～2/3 时，分次加 1/3～2/3 的蒸煮液，原料装完，再将其余蒸煮液淋在原料上，注意勿将蒸煮液漏入蒸煮锅壳体内，以保护加热丝。

③ 装料完毕，装上锅口密封垫圈盖上锅盖，按对称方向逐步将锅盖螺母拧紧，并关闭放气阀门。

④ 摁下电机开关，锅体开始回转，检查有无漏液现象，并空转 5 min，然后打开升温按钮，开始加热，此时温度显示器会显示锅内温度值。

⑤ 记录开始升温的时间，此后每隔 15 min 记录一次温度与压力。按照预定的蒸煮曲线升温，并设定最高温度值，当温度升至最高温度时，通过温度传感器即热电偶把温度信号传到控制器，实现温度自控。同时可参看金属壳温度计对照，以免超过预定的最高温度。保温时应经常注意温度的波动，一般为 2 ℃，若偏差太大时应加以调节。

⑥ 蒸煮至保温终点后，关上电源开关使锅体锅盖朝上停止回转，慢慢打开放汽阀门（先慢后快），放气阀须接上胶皮管，在管的另一端系一重物放入盛水的桶中，这样可防止废气污染，胶管不致受汽冲击而离开水桶。

将锅内压力放至零后，不必关闭汽阀，按对称方向逐步拧松锅盖螺母，检查余汽压力排完了才打开锅盖，转动锅体位置，排出锅内浆料与残液。

⑦ 放浆完毕，将蒸煮锅及锅盖清洗干净，锅口朝下倒立。

(3) 浆料处理

① 将蒸煮后倒出的浆料与残液一并装入 80 目的尼龙袋，用甩干机甩出黑液，开始部分弃去，然后用干净的带塞锥形瓶装满一瓶黑液，留作分析残余药品用。

② 甩出黑液后的浆料转入塑料网洗浆器，用水冲洗干净。

③ 若浆料硬度较高，纤维束较多，可以用湿纤维分离机疏解 1～3 min。

④ 分离后的浆料装入尼龙袋，再用甩干机甩干 3 min，然后把浆料取出，撕散，称湿重后贮于样品瓶平衡水分。然后测其水分计算纸浆得率，其余留作测纸浆硬度，进行漂白等之用。

6.1.6 粗浆得率的测定

6.1.6.1 纸浆（或原料）快速水分测定

纸浆（或纤维原料）的水分含量是进行化学成分分析和工艺试验的重要数据，也是进行物料衡算的基础数据。一般进行化学分析时，对水分含量需要作精密测定，使用烘箱在 (105±3)℃下干燥至恒重，并配置精密天平称量（称准至 0.0001 g），但这需要耗用较长时间，往往不能及时提供数据。

纸浆得率（或浓度）测定对其水分含量测定的精密度要求较低，可用 105～150 ℃的烘干设备，如果用红外线快速水分干燥箱烘干时，时间为 1 h 即可。天平的误差小于 0.01 g，可以使用快速测定方法。

(1) 测定原理　SC69-02 型水分快速测定仪测定原理，是将一台定量天平的称盘置于红外线灯泡的直接辐射之下，试样接受红外线辐射波的能量后，游离水分迅速蒸发，当试样中的游离水分充分蒸发后，即能通过仪器上的光学投影装置直接指示试样含水分的百分率。

(2) 仪器　SC69 02 型水分快速测定仪。

(3) 测定步骤

① 在天平安装调试和干燥处理的基础上，于室温下用 10 g 砝码调零，并在称盘上选定的定量值（例如：5 g，10 g 或 10 g 以下任意值）称取试样。称好后移放在备用盘或其他容器内。

② 在加码盘内加 10 g 砝码，称盘内不放试样，开启天平和红外线灯，约 20 min 后，投影屏上的刻线不再漂移后，再次进行预热后的调零。

③ 天平经预热调零后，不再任意调整。取下 10 g 砝码，把预先称好的试样均匀地铺放在秤盘内。当使用 10 g 以下的试样时，在加码盘内加适量的平衡砝码，然后开启天平和红外线灯，对试样进行加热，试样因游离水分蒸发而失重，投影屏上刻线也随着移动，当刻线移动停止，即达到恒重，此时记录影屏上的数据。

(4) 结果计算

① 当使用 10 g 或 5 g 的定量测定时

$$\delta = K + \frac{g}{G} \times 100\% \tag{1}$$

② 当使用 10 g 以下任意质量的测定时

$$\delta = \frac{K + g}{G} \times 100\% \tag{2}$$

式中　δ——含水率，%；

K——和测试时定量范围相应的影屏读数［在（1）式中单位用%；在（2）式中单位是g］；

G——试样质量，g；

g——当试样失水量超过 1 g 时，在加码盘上添加的砝码质量，g。

例 1　试样质量 10 g，在刻度线左起第一组上读数为 0.5%，加码盘上添加砝码 2 g。

$$\delta = 0.5\% + \frac{2}{10} \times 100\% = 20.5\%$$

例 2　试样质量 4 g，在刻度线右边一组上读数为 0.05%，加码盘上添加砝码 1 g。

$$\delta = \frac{0.05 + 1}{4} \times 100\% = 26.25\%$$

(5) 注意事项

① 当试样失水重超过 1 g 时，应关闭天平，添加砝码后，继续测定。

② 红外线灯的温度由电压调节，根据试样性质使用调节。

③ 含挥发性大树脂多的原料，水分测定的误差大。

6.1.6.2　粗浆得率计算

$$\text{粗浆得率} = \frac{\text{蒸煮后粗浆湿重} \times (1 - \text{粗浆水分})}{\text{装锅绝干原料重}} \times 100\%$$

6.1.7　纸浆的筛选及筛分

一般来说在相同工艺条件下，小型蒸煮试验所得纸浆与生产的浆相比，由于处理量较少，原料与蒸煮液混合较好，升温较均匀，纸浆的均匀性较高。但由于植物纤维原料各部位的组织结构不同，或备料质量不同，蒸煮后所得纸浆中，也会存在有粗渣、节子等未成浆的部分，或存有非纤维性杂质，必要时须进行纸浆的粗选、精选和净化除渣。

蒸煮半化学浆或化学机械浆，蒸煮后（或化学处理后），由于要求的得率在纤维分离点以上，均未成浆，必须经磨浆处理再进行筛选。

6.1.7.1 粗渣率的测定

(1) 测定原理　利用筛板的筛缝将纸浆中的纤维形状尺寸大于缝宽的部分进行分离。

(2) 试验设备　振动式平板筛浆机，化学浆一般用 0.35 mm、150 目的尼龙网框，或用 0.2～0.3 mm 的条缝筛，视浆的硬度而定。

(3) 测定步骤　首先将筛板洗净，然后打开进水阀门，使筛板上保持一定水位，加入浆料，使浓度约 0.2%～0.3%左右，开动搅拌器和振动马达，放下排浆管，使通过筛板的细浆经排浆管排到尼龙网框内。浆料筛完以后，集中筛板上的粗渣，称湿重，并测水分含量(可用快速法测定)。

(4) 结果计算

$$\text{粗渣率}=\frac{\text{粗渣湿重}\times(1-\text{粗渣水分})}{\text{粗浆湿重}\times(1-\text{粗浆水分})}\times 100\%$$

6.1.7.2 纸浆的筛分

纸浆筛分的目的是要了解纸浆中纤维长度的分布，并计算纸浆纤维的平均长度。

当纤维粗度不变时，由于未经打浆的纸浆、手抄的纸页的抗张强度，耐破、耐折和撕裂强度的变化，分别与纸浆纤维长度 $L^{1/2}$、L、L^3、$L^{3/2}$ 成正比。而这些关系与纤维长度的均匀性无关。但打浆以后，则各指数的数值将减少。纸页的紧度也明显地受纤维长 (L) 的影响，所以纤维长度是纸浆的一个基本性质。

数均纤维长一般不如重均纤维长重要，前者主要受细小部分的影响大，如果长度小于 0.01 mm 的极少量纤维也包括在平均数之内，则纸浆纤维的重均纤维长可能为数均纤维长的几倍。

现将用筛分法测定纸浆的纤维长度的方法 (Tappi T2330s－75) 介绍如下。

(1) 测定原理　采用四组不同筛孔的筛网，在搅拌的情况下，使纤维浆料由粗到细逐级通过，将不同长度的纤维分离出来。

(2) 仪器

① Clark 筛分仪。

② 疏解器 (标准纤维疏解机)。

③ 容量 4000 ml 的聚乙烯桶。

④ 直径 90 mm 的布氏漏斗。

⑤ 定时器。

⑥ 投影仪 (或纤维质量分析仪、数码显微镜等)。

Tappi 推荐用于纸浆分级的几组筛网筛孔如下：

用于长纤维浆
10	14	28	48	Tyler 筛
1.68	1.19	0.595	0.297	mm

用于中长纤维
14	28	40	100	Tyler 筛
1.19	0.595	0.297	0.149	mm

用于短纤维浆　0.595，0.297，0.149，0.105，0.074 mm

用于磨木浆 (200Tyler)

(3) 测定步骤

称取 5 g 绝干试样 (同时取样测水分)，加水共 3333 ml (若为干浆板则需加水浸泡 4 h 或疏解 25 min，再加水稀释至 3333 ml)。

将水放进定位水槽，使其溢流，调节进水阀使其以 10 L/min 的速率供水给各筛室，将塞子塞住各室的排水管，当各筛桶中充满水时，打开驱动筛分仪筛网搅拌器的马达。

开始计时后，随即关掉从定位槽流到筛桶的水龙头，把试样均匀地倒入第一室（在 20 s 内倒完，速率约为 10 L/min），倒入完毕后，马上打开水龙头，在 5 min 内使水保持从定位槽溢出。利用少量水将容器内的所有纤维漂洗至第一室。

当 5 min 时间到，把定位槽溢出的水关掉，从最后筛室溢流停止时，拔出每筛室的塞子使筛室内的浆分别流进各塑料桶中，清洗筛网。

将各室分级的浆经布氏漏斗抽滤成浆片，经压榨水分后送入（105±3)℃的烘箱，烘至恒重。称重精确至 0.01 g。

烘干前取样测各级分的纤维长（测定步骤详见纤维长度的测量方法）。

(4) 结果计算

$$W_5 = W - (W_1 + W_2 + W_3 + W_4)$$

$$L = \frac{W_1 L_1 + W_2 L_2 + W_3 L_3 + W_4 L_4 + W_5 L_5}{W}$$

式中 W——试样绝干重，g；

L——重均纤维长，mm；

W_1，W_2，W_3，W_4——分别为各级分的绝干浆质量，g；

L_1，L_2，L_3，L_4——分别为各级分的纤维长，mm；

W_5——最细筛网流失的绝干浆质量，g；

L_5——纤维长，mm。

(5) 注意事项

① 作为一般操作，由于最细分级的纤维平均长对结果影响不大，因此若最后一道筛网分别是 48 目和 100 目时，其平均长度大约为 0.2 mm 和 0.1 mm。

② 不同种类的筛子用在一种浆上时，应经过选择，使截留在最粗的筛子上的样品不多于总量的 1/4。

③ 重均纤维长计算精确至 0.05 mm。

④ 经打浆和精磨后的纸浆，基本不改变中间级分的百分比，主要影响结果是第一筛网上百分比减少，最细筛网通过的百分比上升。经验证明，要达到良好的筛分，则筛分仪每只筛网的级分不能超过总量的 30%，若有超过则需调整筛网的网目。筛网选择的指标是除了非常柔韧的纤维外，长度为筛孔 2 倍的大部分纤维截留在筛网上。

6.1.8 纸浆硬度的测定

植物纤维原料经化学药品蒸煮后，脱除了一定量的木素，蒸解程度越高，脱木素的程度也越高。纸浆的硬度是纸浆蒸解程度的一种相对的表示。纸浆硬度高，表示纸浆蒸解程度低，脱木素较少。故可用以评价蒸煮的预期效果评价纸浆的可漂性，并为制订漂白工艺条件提供依据。

纸浆硬度的大小是根据一定量的绝干纸浆在特定的条件下所消耗的试剂量来确定的。由于所采用的试剂不同，测定条件不同，有多种纸浆硬度的表示方法，国内已采用的方法有如下几种：

① 用高锰酸钾测定贝克曼价；高锰酸钾值；卡伯值。

② 用次氯酸盐测定基白价；纸浆氯耗量。

在国内的老厂中还有酸法厂用基白价、碱法木浆厂采用贝克曼价的习惯；但目前使用较

广泛的乃是高锰酸钾值和卡伯值两种，这两种方法的作用原理相同，由于测定条件和计算方法不同，以卡伯值的测定结果更准确，应用范围更广泛。

高锰酸钾值一般适用于化学浆。卡伯值不仅可用于化学浆，还可扩展到纸浆得率在60%以下的半化学浆。而纸浆氯耗量方法的应用更广，不受纸浆得率范围的限制，更适合于当前发展高得率制浆技术的要求。

6.1.8.1 纸浆高锰酸钾值的测定（参见 GB 1547—1979）

纸浆高锰酸钾值是指 1 g 绝干浆在特定条件下所消耗 0.02 mol/L 浓度的高锰酸钾溶液的体积（ml）。

（1）测定原理 基于浆料纸浆在特定条件下和高锰酸钾进行氧化作用，经一定时间后用碘化钾来停止高锰酸钾对纸浆的作用，而本身被还原，再用硫代硫酸钠滴定析出的碘，由此计算消耗高锰酸钾的量。其反应为：

$$2KMnO_4+8H_2SO_4+10KI \longrightarrow 2MnSO_4+6K_2SO_4+5I_2+8H_2O$$

$$2Na_2SO_3+I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

（2）仪器与试剂

① 转速为每分钟（500±100）转的电动搅拌器。

② 广口瓶。容量 500 ml。

③ 烧杯。容量 1000 ml。

④ 秒表。

⑤ 恒温水浴。

⑥（0.02±0.0001）mol/L 高锰酸钾溶液（每升含 3.161 g $KMnO_4$）。

⑦ 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液（每升含有 24.82 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）。

⑧ 2 mol/L 硫酸。

⑨ 10%碘化钾溶液（每升含 100 g KI）。

⑩ 0.5%淀粉溶液。称取 0.5 g 可溶性淀粉，溶于 100 ml 水中煮沸后冷却备用。

（3）试样准备

① 干浆板。取部分化学浆平均试样，撕碎后放入盛有水的带橡胶塞的 1000 ml 广口瓶中，加入数十粒玻璃球，往复振荡，至浆料完全离解为止，分离出玻璃球，用布袋装浆并拧干，并分成小块，置于带玻璃塞的广口瓶中，经水平衡后，测其水分含量，备用。

② 湿浆。将经筛选分离粗渣的浆料，装入布袋并拧干，分散成小块置于带玻璃塞的广口瓶中，经水分平衡后，测其水分含量，备用。

（4）测定步骤 称取相当于 1 g（称准至 0.005 g）绝干质量的试样于容量为 1000 ml 的烧杯中，并将烧杯放在搅拌器下，加入 400 ml 水，开动搅拌器使浆完全分散。

用滴定管准确量取 25 ml 高锰酸钾溶液于一小烧杯中，再用移液管吸取 25 ml 硫酸溶液于另一大烧杯中，加入 300 ml 水，并将烧杯浸入恒温水浴，调节温度为（25±1）℃。

调节反应烧杯中浆液的温度为（25±1）℃，将大部分硫酸溶液倾入反应杯中，保留小部分硫酸溶液作洗净盛高锰酸钾溶液的小烧杯用。开动搅拌器，迅速加入 25 ml 高锰酸钾溶液，并同时用秒表计时，随即用预先保留的少量硫酸溶液洗净小烧杯，洗液亦倾入反应杯中（反应杯中溶液总量应为 750 ml），反应进行恰好 5 min 时，立即加入 5 ml 碘化钾溶液并停止搅拌，迅速用硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘，滴定至溶液呈淡黄色时，加入 2～3 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好消失为止。

(5) 结果计算

$$\text{高锰酸钾值}=\frac{V_1-V_2}{G}$$

式中 V_1— 加入的 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液的体积，ml；

V_2 —滴时所耗用的 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

G— 绝干浆料质量，g。

(6) 注意事项

① 上述方法适用于测定高锰酸钾值小于 20 的浆料。若大于此值，则应加入 40 ml 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液，40 ml 2 mol/L 硫酸溶液及 1120 ml 水，最后反应杯中溶液总量应为 1200 ml，其余步骤完全相同。

② 测定时所用的高锰酸钾溶液应恰为 0.02 mol/L，否则应根据实际浓度换算成相当于 25 ml 或 40 ml 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液量，再准确量取，滴定时所用硫代硫酸钠溶液的浓度若不为 0.1 mol/L 时，亦应将所耗用的硫代硫酸钠溶液换算成相当于 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液量后，再代入公式进行计算。

6.1.8.2 卡伯值的测定（参见 ISO302— 1981）

卡伯值可用来表示化学浆在制浆过程中脱木素的程度，但卡伯值与木素含量之间没有一个通用的和明确的关系，这种关系根据原料种类和制浆方法而改变，如欲用卡伯值求得浆中木素百分率，必须首先找出浆中木素与卡伯值的特有关系式。

卡伯值的测定可用于各种得率约在 60%以下的未漂浆。测定高得率浆的脱木素程度，不应使用高锰酸盐氧化的方法，可采用纸浆氯耗量的测定。

(1) 测定原理 已经疏解的浆与一定量的高锰酸钾溶液反应一定时间，选择的浆量为在反应时间终了时，约有 50%高锰酸钾未被消耗，加入碘化钾溶液终止反应，并用硫代硫酸钠溶液滴定游离碘。将得到的值换算成消耗 50%高锰酸钾量。

(2) 仪器与试剂

① 搅拌器（螺旋型或磁力搅拌器）。

② 湿浆解离器。应对纤维损伤最小。

③ 恒温水浴。保持温度 (25±0.2)℃

④ 计量器。能使 10 min 内测量精确至 1 s。

⑤ 硫酸。2.0 mol/L 溶液，每升含 196.0 g 硫酸 ($\rho H_2SO_4=1.84$ g/ml)。

⑥ 碘化钾。1.0 mol/L 溶液，每升含 166.0 g 碘化钾。

⑦ 高锰酸钾。(0.02±0.001) mol/L 标准溶液，每升含 3.161 g 高锰酸钾。

⑧ 硫代硫酸钠。约 (0.2±0.0005) mol/L 溶液，0.2 mol/L 溶液相当于每升含 49.64 g 带五结晶水的硫代硫酸钠。

⑨ 淀粉指示剂。2 g/L 溶液。

(3) 测定步骤

① 试样准备。将 3～10 g 有代表性的风干试样撕或切成小碎片。称取试样前，试样在就近天平的空气中平衡不小于 20 min。

② 称取消耗约 50%（质量）高锰酸钾溶液的浆量，精确至 0.001 g，同时称一份试样测定水分。

试样在不多于 500 ml 蒸馏水中解离，直到没有浆块和大纤维束，避免用使纤维切断较

多的方法，将解离后的试样移至 2000 ml 的反应杯中，并用足够的水漂洗解离器，使总体积为 790 ml。

将反应杯放在恒温水浴中，控制温度使整个反应期间保持在（25.0±0.2）℃，调整搅拌器使在溶液中得到深约 25 mm 的漩涡。

用移液管将（100±0.1）ml 高锰酸钾溶液和 100 ml 硫酸放入 250 ml 烧杯中，此混合物调整至 25 ℃，迅速将其倒入解离的试样中，并同时开动计时器，至少用 10 ml 蒸馏水冲洗此 250 ml 烧杯，并将洗涤水加至反应混合物中，总体积应为 1000 ml，反应恰为 10 min 时，用量筒加入 20 ml 碘化钾溶液，以终止反应。

在混合以后，不需滤出纤维，立即用硫代硫酸钠溶液滴定游离的碘。在滴定接近终点时，加入淀粉指示剂，再滴至终点。

用与上述同样的步骤进行空白试验，只是不加浆样。可以在加入高锰酸钾和硫酸溶液后，立即加入碘化钾溶液。

进行两次测定，卡伯值在 20 以上时，两次测定结果应在平均卡伯值的 1%以内，如果两次试验之间差别大于 2%，计算应包括第三次测定结果的平均卡伯值。

（4）计算结果　由公式算出以数值表示的卡伯值 x：

$$V_1=\frac{(V_2-V_3)c}{002\times5}$$

$$x=\frac{V_1d}{m}$$

式中　V_1——测定时消耗的高锰酸钾溶液体积，ml；

V_2——空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液体积，ml；

V_3——滴定时消耗的硫代硫酸钠体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

d　换算成消耗 50%的高锰酸钾的校正因子，d 随 V_1 值而定（见表 6-4）；

m——试样的绝干质量，g。

表 6-4　校正因子 d 为 V_1 的函数

V_1·ml	d									
	0	1	2	3	1	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.991	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.021	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

两次测定的平均值取以下精确度：

卡伯值≤50，精确至 0.1；

50<卡伯值≤100，精确至 0.5；

卡伯值>100，精确至整数。

校正因子 d 是基于试验研究得出的下述公式计算得出的，所计算之值列入表 6-4。

$$\lg d=0.000\ 93(V_1-50)$$

（5）注意事项

① 发现测定卡伯值时，碘的挥发是重要的可变因素。在加入碘化钾溶液来终止反应至硫代硫酸钠滴定到终点这段时间必须尽量缩短，特别是空白试验尤应注意。

② 若是液体浆样，则应用布氏漏斗过滤成为浆饼，再风干或在低于 105 ℃烘干，并撕成碎片。

③ 对于硬度低的化学浆的控制，建议用 50 ml 高锰酸钾、50 ml 硫酸、400 ml 蒸馏水，在此情况只使用一半体积时，表中再校正因子 d 时，表中的 V_1 应改变为 $2V_1$。

④ 容易离解的浆可在反应杯中直接分散，当采用一半量药品时，反应期间不继续解离。

⑤ 当不可能用恒温水浴时，可在反应进行 5 min 后，测量反应杯中混合物温度，并假设此温度是整个试验的平均温度，若此温度在 20～30 ℃之间，可以将卡伯值 x 校正如下：

$$\text{卡伯值 } x=\frac{V_1 d}{m}[1+0.013(25-t)]$$

式中 t——平均反应温度，℃。

6.1.8.3 纸浆氯耗量的测定（参见 ISO3260 1982）

纸浆氯耗量用来表示纸浆脱木素的程度，与测定高锰酸钾消耗量的卡伯值之间有一定关系。但纸浆氯耗量的测定方法适用的范围更广，它的使用不受纸浆得率限制。试验表明，氯耗量与纸浆总木素含量是直线关系，而且这种关系与所使用的制浆方法无关。

（1）测定原理 纸浆的氯耗量是指用质量百分数表示的纸浆在一定条件下所消耗的有效氯量。

由酸化次氯酸盐溶液所产生的氯，在温度（25±1)℃时，与纸浆作用 15 min，再用碘量法测定剩余氯，要求剩余氯的百分含量不低于加入氯量的 50%。将这样得到的氯耗量校正为恒定浓度下有效氯耗量。

（2）仪器与试剂

① 高速湿浆解离器。

② 测定氯耗量的仪器。如图 6-3 所示，分液漏斗具有标准磨口接头，容积 50～100 ml。厚壁锥形瓶具有标准磨口接头，容积 750 ml。

③ 电磁搅拌器。

④ 恒温水浴。

⑤ 真空泵。

⑥ 秒表。

⑦ 次氯酸钠溶液。每升含有约 20 g 有效氯，总碱度相当于 pH 值 12.0±0.5。

⑧ 盐酸溶液。4 mol/L，将 100 ml 盐酸（密度 1.19 g/cm^3）加到 200 ml 水中即成。

⑨ 碘化钾溶液。1 mol/L，每升含 166 g 碘化钾。

⑩ 硫代硫酸钠标准溶液。0.2 mol/L，必须将浓度校准至（0.2±0.0004）mol/L。

⑪ 淀粉指示剂。2 g/L。

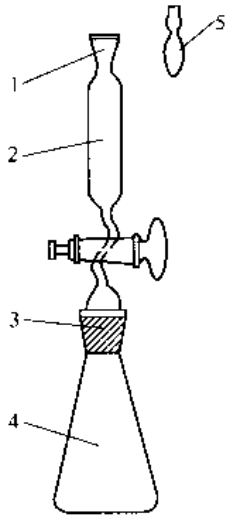


图 6-3 测定纸浆氯耗量装置
1—标准磨口接头；2—分液漏斗；3—24 口标准磨口接头；4—厚壁锥形瓶；5—玻璃塞

（3）测定步骤

① 试样准备。将风干浆 3～10 g 撕成小片，在称取试样之前将试样在天平近旁空气中放置不少于 20 min。

② 称取（500±5）mg 纸浆试样，同时另称一份测水分。

将试样放在解离器中，加水 250 ml，于 25～26 ℃进行解离，直至所有浆块和较大的纤维束分散为止。将试样全部放入反应瓶（锥形瓶）中，并用 135 ml 水冲洗解离器，将反应瓶放在水浴的支架上，并开动磁力搅拌器。

连接分液漏斗，并用真空泵将反应瓶抽真空，关上分液漏斗的制止网，移开玻璃塞，并向漏斗中加入 10 ml 盐酸溶液。

向分液漏斗中加 20 ml 碘化钾溶液，从加入盐酸之后算起正好 17 min 时，将碘化钾溶液放入反应瓶。用 50 ml 水冲洗分液漏斗，并将水放入反应瓶中，摇动反应瓶，以便使气态氯溶解，向分液漏斗中加 50 ml 水，并将水放入反应瓶中打开制止阀，取去分液漏斗。以淀粉溶液作指示剂，用硫代硫酸钠溶液进行滴定，记录其消耗量 V_1。

用同样的操作方法进行一次空白测定，并记录其消耗量 V_0。

（4）结果计算

用下式计算在测定中未消耗的氯量对加入氯量的比值 r：

$$r=\frac{V_1}{V_0}$$

式中 V_1——滴定试样时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0——滴定空白溶液时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

如果 r 值小于 0.5 则须改用更少的纸浆试样，重新进行测定。如果 r 值大于 0.5，则可从下面的表 6-5 中查得修正系数。

用下式计算氯耗量 X，用质量百分数表示：

$$X=\frac{3.546f(V_2-V_1)c}{m}$$

式中 c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

f——氯耗量修正因子；

m——试样的质量，以绝干计，g。

氯耗量计算公式是根据纸浆氯化理论方面通常采用的假设推导出来的，并已被试验所证明，只有当 r 值大于 0.5 时才是正确的。

表 6-5 的 f 值系从以下方程式计算而得：

$$f=\frac{1}{2}\left(1+\frac{V_0}{V_0-V_1}\ln\frac{V_0}{V_1}\right)$$

用两次测定的平均值，取三位有效数字报告结果。

表 6-5 氯耗量修正因子 f

r	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.5	1.193	1.187	1.181	1.175	1.170	1.164	1.159	1.154	1.118	1.113
0.6	1.139	1.134	1.129	1.124	1.120	1.115	1.111	1.107	1.103	1.098
0.7	1.094	1.091	1.087	1.083	1.079	1.075	1.072	1.068	1.065	1.061
0.8	1.058	1.055	1.051	1.048	1.045	1.042	1.039	1.036	1.033	1.030
0.9	1.027	1.024	1.021	1.018	1.016	1.013	1.010	1.008	1.005	1.003

（5）注意事项

① 纸浆必须经过筛选并注明筛选方法。

② 液体浆须先在布氏漏斗中抄成 3～10 g 的风干浆饼，撕成小碎片。

③ 对于氯耗量很小的浆，改用较小体积的次氯酸钠溶液，并按比例增加水的体积，用

同样体积的次氯酸钠和水进行空白试验，在滴定中还可以采用比 0.2 mol/L 更小的硫代硫酸钠溶液的浓度。

6.1.9 黑液的分析

黑液分析是碱法（包括中性与碱性亚硫酸盐法）制浆过程必不可少的分析项目。通过黑液分析，可以对蒸煮工艺、对制浆过程的经济效益、对环境污染的程度等作出评价。对于有药品回收的工厂来说，通过黑液分析，可对碱（硫）的平衡及热的平衡提供重要参数。

黑液分析的项目如下。

物理指标：相对密度、黏度、固形物含量（包括有机物和无机物）。

化学成分指标：总碱量、有效碱、活性碱。

生化指标：生化耗氧量、化学耗氧量。

黑液分析的特点如下所述。

① 植物原料经蒸煮后，有相当量的木素和碳水化合物溶解，而部分木素进入溶液后，还会继续反应，导致蒸煮液的颜色越来越深，深色物质主要来自木素反应后产生的发色基团，其中有木素的醌型结构、邻苯二酚和硫木素、磺化木素，也有由于木素缩合产生的二苯乙烯结构及二芳基甲烷等结构物质。这些物质使蒸煮液变深，变黑，因此使蒸煮后的残碱分析采用一般的容量法，以指示剂变色决定滴定终点很难辨别。当采用电位或电导滴定则可避免这个缺点（详见第 4 章）。

② 黑液残碱的滴定一般采用盐酸标准溶液，但指示的滴定终点应避免用甲基橙的变色范围（pH＝4.0）以防止黑液中溶解的有机物钠盐消耗盐酸，而引起误差，故一般宜用酚酞的指示终点（pH＝8.3）测有效碱，另加甲醛后再测硫化物。

③ 黑液中的还原物质易接触空气后，发生氧化反应，氧化后黑液中的组成成分发生变化，例如，硫化钠氧化成四硫磺酸钠（$Na_2S_4O_6$）、亚硫酸钠氧化成硫酸钠等，从而影响黑液的分析结果。因此，蒸煮后应及时取样，取样瓶应装满并用胶塞塞紧，迅速分析，试样不宜放置过久。

④ 黑液分析时所用的稀释水，应该是新煮沸的无二氧化碳的冷却蒸馏水，以免形成碳酸钠，影响分析结果。

6.1.9.1 黑液密度的测定

取黑液于 200 ml 量筒内，然后直接将密度计轻放于量筒内，先调温度至 20 ℃，再读密度计读数至小数后第三位，读数时以凹液面的凹部为准。当黑液浓度高时，宜用 200 ml 量筒，以防止密度计附着筒壁。

工业上习惯以波美计的读数来表示黑液的浓度，而黑液的某些物理性能以标准温度 15 ℃表示。因此波美度（Baumé）必须按标准温度换算。换算公式如下

$$°Bé(15\ ℃)=实测°Bé+(t-15)\times 0.052$$

式中 t——实测温度，℃；

0.052——校正系数。

波美度与黑液真密度的换算式如下

$$d=\frac{144.3}{144.3-n}$$

式中 d ——黑液真密度；

n——15 ℃波美计的度数。

若黑液浓度太大，不适于用密度计时可用密度瓶测定，其方法是先将黑液加热，使其易于流动，倾入已称重的密度瓶中，并冷却至密度瓶所示温度。若黑液因冷却而收缩，应补充黑液至满。然后塞紧瓶塞，用水洗净外壁、擦干后称重。另用蒸馏水按同样方法装满称重，并计算：

$$\text{相对密度(标准温度下)}=\frac{\text{黑液和瓶质量}-\text{空瓶质量}}{\text{水和瓶质量}-\text{空瓶质量}}$$

黑液也可用密度天平快速测量。

6.1.9.2 总固形物的测定

黑液总固形物，包括有机物和无机物。

(1) 测定步骤 将扁形称量瓶内装 5～10 g (40～60 目) 石英砂，洗净，烘干，恒重。称取约 0.5 g 试样或用移液管吸取 1 ml 样品，放入称量瓶中与石英砂和匀，先在 100～105 ℃湿烘箱内烘干 1～2 h，再转入另一恒温烘箱，在 100～105 ℃烘干约 3 h，取出置于干燥器内冷却至室温 (约 30 min)，称重后再烘，冷却 (每次在干燥器内的冷却时间应相同)，直至恒重。

(2) 结果计算

$$\text{总固形物(g/L)}=\frac{G_1-G_2}{V}\times 1000$$

或

$$\text{总固形物(g/L)}=\frac{G_1-G_2}{W}\times d\times 1000$$

式中 G_1——称量瓶 (含石英砂) 和绝干试样质量，g；

G_2——称量瓶和石英砂质量，g；

V——黑液体积，ml；

W——黑液质量，g；

d——黑液密度，g/ml。

(3) 注意事项

① 石英砂使用前，需先后用 6 mol/L 盐酸溶液和 6 mol/L 氢氧化钠溶液各煮沸 1 h，洗净、烘干后备用。

② 黑液浓度高于 20%时，应以称重取试样测定，黑液浓度太大在称量瓶中不易分散时，可先稀释至一定倍数后再取样。

③ 在恒重过程中，若发现质量反而增大，应以质量最小的一次进行计算。

6.1.9.3 有机物和无机物的测定

(1) 测定原理 测定是基于将黑液中的有机物通过灼烧，使其分解，转变为二氧化碳与水蒸气进入气相，遗留的残渣即为黑液中的无机物。由黑液总固形物的量减去无机物的量，可得到黑液中有机物的量。

(2) 仪器与试剂

① 瓷坩埚，应预先恒重。

② 高温炉，温度为 (800±25)℃。

③ 浓硫酸。

④ 浓硝酸或过氧化氢。

⑤ 甲基橙。

(3) 测定步骤 取 5 ml 黑液于已灼烧至恒重的瓷坩埚中，称重后置于电热板上低温烘

干，再于电炉上烧去大部分有机物。冷却后用数滴蒸馏水润湿，加3滴甲基橙指示剂，然后慢慢滴入浓硫酸至显现红色（可略过量），置于电热板上加热蒸干，逐去三氧化硫，然后移入高温炉，在800 ℃温度下灼烧至恒重。如为草浆黑液，则因二氧化硅含量较高，所得灰分中除硫酸钠外，还含有氧化硅，故计算硫酸盐灰分时应予扣除。

(4) 结果计算

$$\text{硫酸盐灰分(以 NaOH 计,g/L)}=\left[\frac{\text{灰分质量(g)}}{\text{黑液体积(ml)}}\times 1000-\text{SiO}_2\text{(g/L)}\right]\times 0.563$$

木浆黑液中二氧化硅含量很低，计算时可在上式中略去二氧化硅一项。

无机物含量(g/L)≈硫酸盐灰分(g/L)

有机物含量(g/L)≈总固形物(g/L)－无机物含量(g/L)

(5) 注意事项

① 0.563为硫酸钠换算为氢氧化钠的系数。

② 将试样灼烧，在灰化过程中加硫酸使灰分不以碳酸钠形式，而以硫酸钠形式存在，则坩埚不受腐蚀。

③ 若灼烧后灰分中有黑斑点，可在冷却后加4～5滴浓硝酸或过氧化氢，使黑灰润湿，蒸干，在800 ℃灼烧至白色。

6.1.9.4 黑液总碱量的测定

测定黑液总碱量的目的是碱回收车间需要了解黑液中可供回收利用的钠盐量。因此黑液中总碱应包括与木素化合的钠盐（RONa）、碳酸钠、硫化钠、硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、硅酸钠，而不包括少量的氯化钠、氯化钾和铁、铝等其他杂质。

总碱测定的方法有以下三种，各有优缺点。

① 由测出黑液无机物（硫酸盐灰分）量计算得到总碱量。此法的结果包含了氯化钠、氯化钾及其他杂质的量，只能是近似值。

② 黑液经高温灼烧分解了有机物之后，用盐酸滴定。测得的结果虽不包含氯化物的量，但亦不包含硫酸钠的量。

③ 用盐酸置换黑液中各种钠盐后，然后灼烧成氯化物，然后用硝酸银测总氯量。此法同样包括了黑液中原含有的氯化钠、氯化钾等杂质，而不包括硫酸钠。

因此②、③两种方法测总碱，都必须补充测定黑液中的硫酸钠含量，进行校正。③法的测定结果虽包含了少量氯化物，但由于灼烧温度较低，钠的挥发损失可能较少。故一般仍采用硝酸银法测总碱量，所测得的结果常比从硫酸盐灰分中计算得来的总碱量偏低，为此，可另测黑液中硫酸钠含量进行校正。

(1) 测定原理 用盐酸置换黑液中的钠盐，经灼烧成灰，冷却后，用水溶解。氯化钠是溶解后由硝酸银标定氯离子来计算总碱。

(2) 仪器与试剂

① 瓷坩埚。

② 砂浴（或水浴）。

③ 高温炉。

④ 容量瓶。容量，250 ml。

⑤ 0.1 mol/L硝酸银。

⑥ 1∶1盐酸。

⑦ 5%铬酸钾指示剂。

⑧ 甲基橙指示剂。

(3) 测定步骤 吸取黑液试样5 ml，注入瓷坩埚，以甲基橙为指示剂，加盐酸（1∶1）使溶液呈酸性，然后置砂浴（或水浴）上蒸发至干，再移入高温炉内（约600 ℃）灼烧成

灰，取出冷却，用水洗入 250 ml 容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀。吸取 25 ml 置于 250 ml 锥形瓶中，加入 1 ml 5%铬酸钾指示剂，用 0.1 mol/L 标准硝酸银溶液滴定至溶液现微砖红色。

(4) 结果计算

$$\text{总碱量}(Na_2O\text{计},g/L)=\frac{Vc\times 0.031}{5\times\frac{25}{250}}\times 1000$$

式中 V——滴定所耗用的硝酸银标准溶液的体积，ml；

c ——硝酸银标准溶液的物质的量浓度；

0.031——与 1 mmol 的硝酸银标准溶液相当的氧化钠的质量。

6.1.9.5 黑液中硫酸钠的测定

(1) 测定原理 用盐酸将黑液中的木素及其他不溶物沉淀除去后，于滤液中加氯化钡，使产生硫酸钡沉淀，再用重量法测定。

(2) 仪器与试剂

① 高温炉，温度为 (800±25)℃。

② 瓷坩埚。

③ 浓盐酸。

④ 10%氯化钡溶液。

⑤ 甲基橙指示剂。

(3) 测定步骤 吸取 25 ml 黑液于 250 ml 烧杯中，加 100 ml 水，以浓盐酸（密度 1.19 g/cm³）调整至中性，再多加 5 ml，搅拌，煮沸 10 min，过滤。用热水洗涤，集滤液及洗液于 400 ml 烧杯中，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，以浓氢氯化铵（密度 0.9 g/cm³）调整至溶液呈中性，再加入 1 ml 浓盐酸，加水稀释至约为 250 ml。煮沸后，在不断搅拌下，滴入 15 ml 10%氯化钡溶液，再煮沸 10～15 min，最好静置过夜，过滤，用热水洗涤至洗液不含氯根（以硝酸银检验），将沉淀及滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，先于低温灰化，然后移入高温炉内，在 800 ℃灼烧至恒重，所增加的质量即为硫酸钡重。

(4) 结果计算

$$\text{硫酸钠}(g/L)=\frac{\text{硫酸钡质}\times 0.6086}{25}\times 1000$$

式中 0.6086——硫酸钡换算为硫酸钠的系数。

6.1.9.6 黑液有效碱的测定

(1) 测定原理 黑液中有效碱的成分主要是氢氧化钠（对硫酸盐法来说指 $NaOH+\frac{1}{2}Na_2S$），可用盐酸中和滴定。滴定前加氯化钡使木素沉淀，同时沉淀碳酸钠、亚硫酸钠。

(2) 仪器与试剂

① 容量瓶。容量 250 ml。

② 10%氯化钡。

③ 0.1 mol/L 盐酸标准溶液。

④ 酚酞指示剂。

(3) 测定步骤 取 50～70 ml 10%氯化钡溶液置于 500 ml 容量瓶中，加蒸馏水约 150 ml，然后吸取 50 ml 黑液加入该容量瓶，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀静置。吸取几滴上层清液用硫酸检验氯化钡有无过量（如无硫酸钡产生，则说明氯化钡用量不够，应重做）。取上层清液用干燥的滤纸过滤，取滤液 50 ml，以酚酞为指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸滴定至红色消失（亦可用电位滴定，或 pH 计指示 pH=8.3 来决定终点）。

(4) 结果计算

$$有效碱(NaOH\ 计,g/L)=\frac{Vc\times 0.040}{5\times\frac{50}{500}}\times 1000$$

式中 V——滴定时所耗用盐酸标准溶液量，ml；

c——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

0.040——与 1 ml 1 mol/L 盐酸溶液相当的氢化钠的质量。

(5) 注意事项

① 操作中先把氯化钡溶液和黑液试样加入容量瓶，然后再加稀释水，有利于形成大颗粒沉淀。

② 若黑液浓度较大时（黑液总固形物大于 20%时）应称重取样，代替一般取一定容量的黑液试样，计算结果时，再加乘黑液相对密度，例如：

$$有效碱(Na_2O\ 计,g/L)=\frac{Vc\times 0.031}{W}\times d\times 1000$$

式中 c，V——含义同前；

W——黑液试样质量，g；

d——黑液相对密度。

6.1.9.7 黑液中还原物含量的测定

(1) 测定原理 黑液中总还原物（指硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠）用碘滴定，碘氧化总还原物各成分的化学反应与硫酸盐法蒸煮液还原物测定相同。

(2) 仪器与试剂

① 容量瓶。容量 250 ml。

② 锥形瓶。容量 250 ml。

③ 0.05 mol/L 碘标准溶液。

④ 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

⑤ 0.5%淀粉指示剂。

⑥ 20%醋酸溶液。

⑦ 氯化锌饱和溶液。

⑧ 氯化钡饱和溶液。

(3) 测定步骤

① 试样准备

a. 吸取原黑液 50 ml 于 500 ml 容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，摇匀，此为 A 液。

b. 吸取原黑液 50 ml 于 500 ml 容量瓶中，加入氯化锌饱和溶液 10 ml，摇动后加蒸馏水稀释至刻度，再摇匀静置，使其澄清备用，此为 B 液。

c. 吸取原黑液 50 ml 于 500 ml 容量瓶中，依次加入氯化锌饱和溶液 10 ml，氯化钡饱和溶液 10 ml，用少量蒸馏水冲稀混合后，再补充蒸馏水至刻度，静置澄清备用，此为C 液。

② 操作程序

a. 硫化钠＋亚硫酸钠＋硫代硫酸钠的测定。吸取 A 液 25 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加 100 ml 蒸馏水然后将一定量的碘标准溶液和 2 ml 20%醋酸加入锥形瓶中，加淀粉指示剂，再用硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色消失。

$$总还原物的物质的量\ n_1(mmol)=c_1V_1-\frac{1}{2}cV$$

式中 V_1——加入试样中的碘标准溶液的体积，ml；

c_1——碘标准溶液的物质的量浓度；

V——滴定过量碘标准溶液所耗用的硫代硫酸钠的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度。

b. 亚硫酸钠+硫代硫酸钠含量的测定。取 B 液 25 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加 100 ml 蒸馏水及 2 ml 醋酸，使呈酸性，以淀粉溶液为指示剂，用 0.05 mol/L 碘标准溶液滴定至微量呈蓝灰色。

$$\text{亚硫酸钠+硫代硫酸钠的物质的量 } n_2(\text{mmol})=c_2V_2$$

式中 V_2——碘标准溶液的体积，ml；

c_2——碘标准溶液的物质的量浓度。

c. 硫代硫酸钠含量的测定。吸取 C 液 25 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加 100 ml 蒸馏水及 2 ml 醋酸，使呈酸性，以淀粉溶液为指示剂，用碘标准溶液滴定至呈蓝色。

$$\text{硫代硫酸钠的物质量 } n_3(\text{mmol})=c_3V_3$$

式中 V_3——碘标准溶液的体积，ml；

c_3——碘标准溶液的物质的量浓度。

③ 结果计算

$$\text{硫化钠(g/L)}=\frac{(n_1-n_3)\times 0.078}{50\times\frac{25}{500}}\times 1000$$

$$\text{亚硫酸钠(g/L)}=\frac{(n_2-n_3)\times 0.126}{50\times\frac{25}{500}}\times 1000$$

$$\text{硫代硫酸钠(g/L)}=\frac{n_3\times 0.316}{50\times\frac{25}{500}}\times 1000$$

式中 0.078——与 1 ml 1 mol/L 碘溶液相当的硫化钠的质量；

0.126——与 1 ml 1 mol/L 碘溶液相当的亚硫酸钠的质量；

0.316——与 1 ml 1 mol/L 碘溶液相当的硫代硫酸钠的质量。

6.1.9.8 碱性（或中性）亚硫酸钠法蒸煮废液的测定

(1) 废液中氢氧化钠含量测定 可按照烧碱法（或硫酸盐法）黑液中有效碱的测定进行。

(2) 废液中亚硫酸钠的测定

① 测定原理。利用亚硫酸钠的还原性，用碘量法测定。

② 仪器与试剂

a. 0.05 mol/L 碘标准溶液。

b. 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

c. 1∶1 盐酸（或 20%醋酸）。

d. 0.5%淀粉指示剂。

③ 测定步骤。准确量取 25 ml 碘标准溶液于预先盛有 50 ml 不含二氧化碳的蒸馏水及 1 ml 1∶1 盐酸（5 ml 20%醋酸）的容量为 250 ml 带磨口玻塞的锥形瓶中，再用移液管吸取 10 ml 碱性（或中性）亚硫酸钠废液，塞上瓶塞放置 5 min，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 5 ml 淀粉指示剂，继续滴至蓝色消失为止。

④ 结果计算

$$\text{亚硫酸钠(g/L)}=\frac{\left(c_1V_1-\frac{1}{2}c_2V_2\right)\times 0.126}{10}\times 1000$$

式中 V_1——碘标准溶液的体积，ml；

c_1——碘标准溶液的物质的量浓度；

V_2——耗用硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c_2——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

0.126——与 1 ml 1 mol/L 碘溶液相当的亚硫酸钠的质量。

6.1.9.9 黑液化学耗氧量测定（即 COD 测定）

碱法制浆过程蒸煮后排出的黑液（或亚硫酸盐法制浆蒸煮废液）及其他废水排入水中会增加水源的污染，影响水生生物的生存。按环境保护的要求，必须严格控制所排出废水的化学耗氧量。

（1）测定原理 黑液中因含有还原性物质，能消耗水中的溶解氧。其耗氧量可用高锰酸钾来滴定。

（2）仪器与试剂

① 容量 100 ml 容量瓶及 1000 ml 容量瓶。

② 容量 250 ml 锥形瓶。

③ 电热水浴锅。

④ 硫酸锰溶液。溶解 67 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 在 50 ml 水中，加 138 ml 85%磷酸和 130 ml 98%硫酸，然后稀释至 1000 ml。

⑤ 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵溶液。溶解 39.3 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 于 400 ml 蒸馏水中，加入 17.5 ml 硫酸，稀释至 1000 ml。

⑥ 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液。

⑦ 饱和氢氧化钠溶液。

（3）测定步骤 于 250 ml 锥形瓶中，用移液管依次加 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液 5 ml、饱和氢氧化钠溶液 1 ml、稀释后的试样 5 ml（吸取 10 ml 黑液试样在 100 ml 容量瓶中稀释至刻度并摇匀备用），以及 110 ml 蒸馏水，在沸水浴上煮 30 min（使瓶内的液面低于沸水浴的液面），然后加入硫酸锰溶液 25 ml，由滴定管加入 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵溶液 10 ml，冷至室温，用 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定过量的铁离子，至溶液呈现淡红色。同时另作一空白试验。

（4）结果计算

$$\text{氧消耗量(g/L)} = \frac{c(V-V_1)\times 0.04}{\frac{10}{100}\times 5}\times 1000$$

式中 V——滴定时所耗用的高锰酸钾标准溶液量，ml；

V_1——空白试验所耗用高锰酸钾标准溶液量，ml；

c——高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度；

0.04——与 0.02 mol/L 高锰酸钾相当的氧的质量。

6.2 纸浆漂白实验及其质量分析

6.2.1 漂液的制备

常用的漂白剂有漂白粉、氯水、次氯酸盐等，国外使用二氧化氯的较多。从消除污染、保护环境的要求出发，含氯的漂白剂有较大缺点，因而过氧化物、氧气、臭氧等含氧漂白剂

正处在积极发展中，特别是过氧化氢漂白剂的使用发展速度较快。

现将实验室常用的几种漂白剂的漂液制备方法介绍如下。

6.2.1.1 *漂白粉制取漂白液*

漂白粉又称氯化石灰，是氯气与消石灰粉末作用的产物，其反应大致可表示为：

$$3Ca(OH)_2+2Cl_2 \rightleftharpoons Ca(ClO)_2+CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O+H_2O$$

漂白粉的主要有效成分是次氯酸钙，同时还含有氯化钙等，它是白色固体粉末，在空气中受到二氧化碳的作用，逐渐放出次氯酸，具有强烈的刺激性气味。反应式如下：

$$Ca(ClO)_2+CO_2+H_2O \rightleftharpoons CaCO_3+2HClO$$

漂白粉的质量好坏决定于有效氯的含量，市售漂白粉含有效氯约 33%～37%。

为了配制有效氯浓度为 20～25 g/L 的漂白液，其加水量可按下式计算：

$$W=\frac{G\times 33\%}{25}\times 1000$$

式中 W——加清水量，L；

G——漂白粉用量，kg；

33%——漂白粉有效氯含量。

为了增加漂白粉中有效氯的提取率，由计算所得的清水用量，不要一次加入，依照生产中多次提取的方式。首先将所称取的漂白粉置于磨口试剂瓶中，加入计算用水的 1/3，盖上瓶塞充分摇动，然后静置澄清，将上层清液虹吸到棕色试剂瓶中。然后再将其余清水的 1/2 加入装有漂白粉的瓶中，以同样方法进行漂粉残渣中有效氯的提取。将三次提取的清液集中混合于棕色瓶内，即为准备用的漂液，待测定有效氯浓度后取用。

6.2.1.2 *液氯制备氯水及次氯酸盐漂液*

(1) 化学反应 氯气通入水中产生下列反应：

$$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons HClO+HCl$$

反应的平衡常数随温度增加而增加，当温度在 25 ℃以下，溶液的 pH 值小于 2 时，溶液中的氯主要是以分子状态存在。

氯气通入碱性溶液中，可制得不同盐基的次氯酸盐。

如：钙盐 $2Ca(OH)_2+2Cl_2 \longrightarrow CaCl_2+Ca(OCl)_2+2H_2O$

钠盐 $2NaOH+Cl_2 \longrightarrow NaCl+NaOCl+H_2O$

(2) 制备装置 如图 6-4 所示。

(3) 操作程序 按图 6-4 所示装好各吸收瓶及连接管线，用蜡密封，以防漏气。打开钢瓶的针阀进行氯气吸收，调节通气速度，使氯气流速不能过快，氯气以逐个气泡鼓入为宜，通氯过快会引起过氯化反应，从而降低有效氯的含量，同时造成氯的损失。为了保证较好的吸收效果，吸收瓶内液体的温度最好控制在 25 ℃以下，氯气经过几个吸收瓶后，少量未被吸收的残氯经过通风橱排空。

(4) 通氯终点的判定 通氯一段时间后，要进行检查是否到达通氯终点。一般用酚酞指示剂滴入漂液中，红色在 3 s 退掉为合适，若退色慢，说明碱度大，通氯还不足，仍需继续。若退色过快，表示通氯过多，应立即停止通氯，并加碱调节 pH 值，使溶液符合要求。

通氯过量，溶液中形成次氯酸（HOCl），并进一步产生过氯化反应生产氯酸盐。

$$2HOCl+OCl^- \longrightarrow ClO_3^-+2HCl$$

通氯终点还可以通过测量溶液的 pH 值变化或电极电位的变化来进行判断。

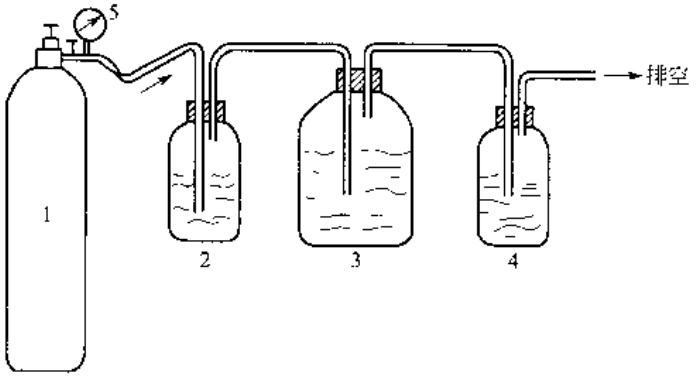


图 6-4　液氯制漂液装置

1—液氯钢瓶；2—水吸收瓶，内装 1/2 体积的水用以吸收一部分氯而制取氯水溶液；3—碱液吸收瓶，内装约 2/3 体积的碱液，其浓度 30～40 g/L（NaOH），大部分氯气在此被吸收而制得次氯酸盐漂液；4—水吸收瓶，内装 1/2 体积的水，用以吸收残余氯气，减少排气的污染；5—压力表

6.2.1.3　二氧化氯漂液的制备

（1）制备原理　二氧化氯制备的方法很多，基本上都是采用氯酸盐为原料，在强酸条件下还原制得二氧化氯气体，然后用水吸收制成二氧化氯水溶液。

实验室制备二氧化氯，以二氧化硫为还原剂，化学反应如下：

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

（2）制备装置　图 6-5 是二氧化氯的制备装置，制备装置中各种成分用量见表 6-6。

表 6-6　制备装置中各种成分及用量表

仪　器	内装药品	加入量
二氧化硫发生瓶（1000 ml 圆底烧瓶）	亚硫酸钠	250 g
	工业浓硫酸	110 ml
	水	590 ml
反应瓶（容积 1000 ml）	氯酸钠	140 g
	工业浓硫酸	150 ml
	水	550 ml
吸收瓶（容积 1000 ml）	水	700 ml

为了避免见光分解，反应瓶与吸收瓶均采用棕色广口瓶，各瓶的连接管应采用棕色玻璃管或涂上黑色。二氧化氯对橡皮有腐蚀作用，因此橡皮塞必须经常检查更换。如果有条件，最好采用四氟乙烯管。

反应在负压下进行，以保证在正常操作情况下不会有气味泄漏。

（3）操作程序

① 空气的洗涤。为了使稀释二氧化硫的空气不含二氧化碳，在空气洗涤瓶中加入适量的氢氧化钠溶液，以除二氧化碳。通入的空气量可用真空泵的抽力来控制，使混合气体中含二氧化硫约 5%～8%为宜［即空气与二氧化硫发生气泡之比为(12～19)∶1］，若二氧化硫浓度太高，则反应瓶产生的二氯化氯气亦多，有产生爆炸的危险。

② 二氯化硫气体的发生。称取 250 g 亚硫酸钠于 1000 ml 烧瓶中，另量取 110 ml 工业浓硫酸加到 90 ml 水中，将稀释后的硫酸倒入烧瓶上方装的滴液漏斗中，按反应 4 h 计，控制每分钟往烧瓶滴入 0.83 ml，借以控制二氧化硫气泡不断发生，烧瓶在垫有石棉板的电炉上徐徐加热，为了防止烧瓶内溶液的跳动，可在烧瓶内加入数个瓷环。

③ 二氧化氯气体的发生。先称取 140 g 氯酸钠于烧杯中，加入 550 ml 蒸馏水，然后徐徐加入 150 ml 工业浓硫酸，搅拌使氯酸钠大部分溶解，待冷却后，倾入 1000 ml 棕色的反

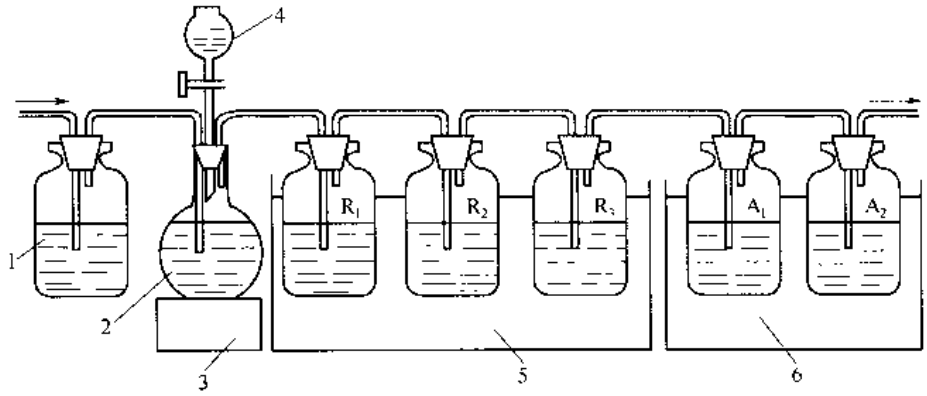


图 6-5　二氧化氯漂液制备装置

1－空气洗涤瓶；2—二氧化硫发生器；3—电炉；4—分液漏斗；
5　恒温水浴；6—冰浴；R_1，R_2，R_3—反应瓶；A_1，A_2—吸收瓶

应瓶 R_1 中（R_2、R_3 瓶加入同样试剂），放反应瓶于 60 ℃的恒温水浴中，反应过程中 R_1、R_2、R_3 均有小气泡产生，当 R_1 没有气泡发生时，可打开瓶塞，用淀粉碘化钾试纸检查有无二氧化氯气体，若 R_1 瓶内试剂作用完毕，可将 R_2、R_3 移前，将 R_1 瓶内的试剂更换以后作为 R_3。

④ 二氧化氯气体的吸收。量取 700 ml 蒸馏水于 1000 ml 棕色广口瓶中，用以吸收二氧化氯，为了增加二氧化氯溶解度，将吸收瓶 A_1、A_2 放在冰水浴中。

6.2.1.4　过氧化氢漂液的制备

市售过氧化氢溶液一般含 H_2O_2 30%左右，呈酸性，使用前可根据漂白浆浓度和试剂用量，适当稀释后，加碱调整 pH 值后备用。

6.2.1.5　臭氧的制备

（1）制备原理　产生臭氧的方法很多，以无声放电法较为简单，可以获得大量低浓度臭氧以供使用。

实验室可选用 SY-78 型无声放电臭氧发生器，产率每小时 4 g。

配用空气压缩机压力 500～600 kPa（5～6 kg/cm^2）。

臭氧发生器的主要元件是放电管，有一对用绝缘物分开的金属电极。在一对高压交流电极之间通过空气（或氧气）时，由于气体粒子的游离而产生电子，这些电子从电场中获得能量，根据电子碰撞能量的大小，氧分子可以被激励或分解成原子，然后在氧原子与氧分子及第三个分子（氮或氧）的三体碰撞中形成臭氧，可用下式表示：

$$3O_2 \xrightarrow{\text{无声放电}} 2O_3 - 289\ \text{kJ}\ (69\ \text{kcal})$$

当通入空气时，空气中的氮气与氧气比例为 4∶1，当在一根管内输入高功率时，产生大量的热，而促进了臭氧与氧的反应，这是不希望有的副反应，因此需用水进行冷却。臭氧发生器的产量和臭氧浓度可以通过空气流量、空气温度、湿度和电级间的电压来调节。

（2）臭氧发生器　SY-78 型臭氧发生器的流程如图 6-6。

6.2.2　漂液的分析

漂液分析是漂液制备的一项质量检查，关系到纸浆漂白工艺过程参数能否准确控制，对漂白浆的质量与漂白工艺的经济效益均有直接联系。

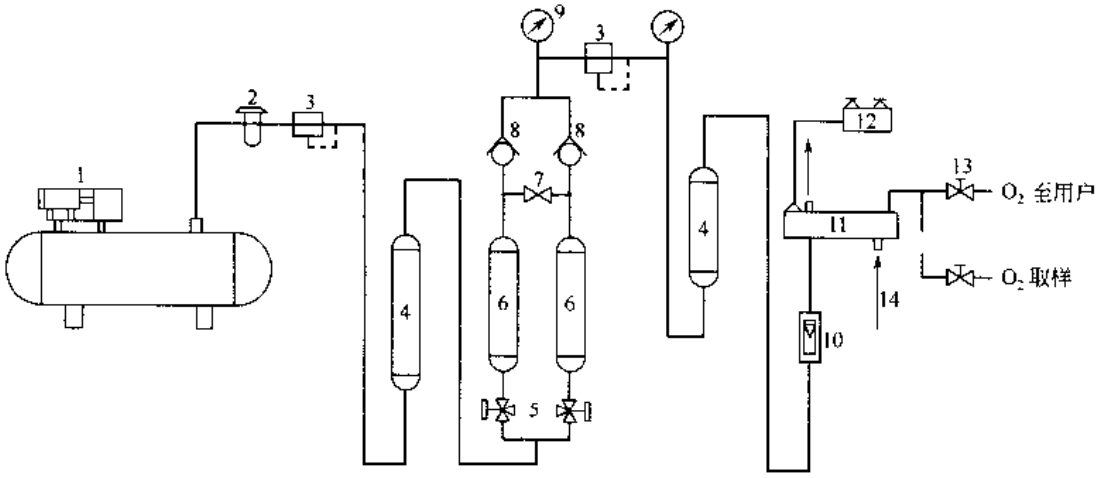


图 6-6 臭氧制备流程图

1—空气压缩机；2—分水过滤器；3—调压阀；4—过滤器；5—二位三通电磁阀；6—干燥器；7—旋塞；8—单向阀；9—压力表；10—流量计；11—臭氧发生器；12—变压器；13—针形阀；14—冷却水

6.2.2.1 氯水及次氯酸盐漂液中有效氯的测定

有效氯是指次氯酸盐、亚氯酸盐、二氧化氯或元素氯中，具有相当于元素氯的能力的氯量，分析中是以漂液在酸性介质中所放出的游离氯的量，如：

$$(OCl)^- + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O + Cl_2 \uparrow$$

(1)测定原理 测定漂液中有效氯的含量，采用碘量法和亚砷酸钠，但以碘量法使用较广泛。利用氯及氯的化合物在酸性溶液中能氧化碘化钾而游离出碘，测定不同的含氯漂液，在酸化时采用不同的酸性介质，再用碘量法。一个分子的有效氯释出一个分子的碘。

$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

用醋酸酸化：$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow Cl^- + I_2 + H_2O$

稀硫酸酸化：$ClO_2^- + 4I^- + 4H^+ \longrightarrow Cl^- + 2I_2 + 2H_2O$

高浓硫酸酸化：$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O$

(2) 仪器与试剂

① 带塞锥形瓶。容量 250 ml。

② 滴定管。容量 50 ml。

③ 0.2 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

④ 10%碘化钾溶液。

⑤ 20%醋酸溶液。

⑥ 0.5%淀粉指示剂。

(3) 测定步骤 用移液管吸取 5 ml 漂液于盛有约 45 ml 蒸馏水的 250 ml 的锥形瓶中，加入 10 ml 10%KI 溶液及 20 ml 20%醋酸溶液使成酸性，用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至浅黄色，再加入淀粉指示剂 1～2 ml，继续滴定至蓝色消失为止。

(4) 结果计算

$$\text{有效氯(g/L)} = \frac{Vc \times 0.0355}{5} \times 1000$$

式中 V——滴定用硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c——硫代硫酸钠溶液物质的量浓度；

0.0355——与 1ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当的有效氯的质量。

(5) 注意事项

① 取样时为了避免有效氯的损失，移液管的端部应插入锥形瓶中的液面下放出试样。

② 测定氯水中的有效氯含量时，锥形瓶中的稀释用水应增至 100 ml。

③ 用醋酸酸化，如果用量不够，在终点时有返色现象。

6.2.2.2 二氧化氯水溶液的分析

二氧化氯是一种高效漂白剂，它是用氯酸钠在硫酸和二氧化硫作用下还原产性的。反应如下：

$$2NaClO_3+H_2SO_4-SO_2=\!=\!=2ClO_2+2NaHSO_4$$

由于同时存在副反应会产生 Cl_2，副反应如下：

$$2NaClO_3+5SO_2+4H_2O=\!=\!=Cl_2+2NaHSO_4+3H_2SO_4$$

所以在二氧化氯水溶液中常含有 ClO_2 和 Cl_2 两种成分。可以利用它们在不同条件下对碘化钾的氧化作用不同，进行同时测定。

(1) 测定原理 在中性或微碱性时（pH＝8 左右），含氯的二氧化氯水溶液氧化碘化钾的反应按下式进行：

$$Cl_2+2KI=\!=\!=2KCl+I_2 \tag{1}$$

$$2ClO_2+2KI=\!=\!=2KClO_2+I_2 \tag{2}$$

用硫代硫酸钠滴定上述反应析出的碘至终点，记下消耗的硫代硫酸钠的体积为 V_1，随后用硫酸酸化至 pH＝3，则由反应式 (2) 所产生的 $KClO_2$ 又与碘化钾进行下面的反应：

$$KClO_2+4KI+2H_2SO_4=\!=\!=KCl+K_2SO_4+2H_2O+2I_2 \tag{3}$$

设第二次滴定按式 (3) 析出的碘，消耗硫代硫酸钠的体积为 V_2。则可分别计算出 Cl_2 与 ClO_2 含量。

(2) 仪器与试剂

① 锥形瓶。容量 250 ml。

② 移液管。容量 10 ml。

③ 容量瓶。容量 25 ml。

④ 0.1 mol/L 代硫酸钠标准溶液。

⑤ 10%KI 溶液。

⑥ 0.5 mol/LH_2SO_4溶液。

⑦ 0.5%淀粉指示剂。

(3) 测定步骤 加蒸馏水 5 ml 及 10%碘化钾溶液 25 ml 于 250 ml 锥形瓶中，用移液管吸取 10 ml 二氧化氯水溶液放入锥形瓶中（移液管端部应伸入液面以下）。然后用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$滴定至浅黄色，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失，记下消耗的 $Na_2S_2O_3$溶液量为 V_1。接着往溶液中加入 25 ml 0.5 mol/LH_2SO_4溶液，继续用 $Na_2S_2O_3$溶液滴定，滴至浅黄色时加入淀粉指示剂，继续滴至蓝色消失，第二次滴定消耗的 $Na_2S_2O_3$溶液量为 V_2。

(4) 结果计算

从反应式 (2) 中 ClO_2接受一个电子而变成 $KClO_2$，在反应式 (3) 中 $KClO_2$接受 4 个电子而还原为 Cl^-，因此 ClO_2的物质的量浓度为

$$\frac{KClO_2}{1000}\times\frac{ClO_2}{KClO_2}=\frac{ClO_2}{1000}=0.0676$$

$$ClO_2\text{含量(g/L)}=\frac{V_2M\times0.0676}{10}\times100\%$$

为了计算 Cl_2 的含量，应以加酸前后两次滴定消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积找出关系，设滴定式（1）形成的碘量消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液体积 V。因为加酸后形成的碘为式（2）的 4 倍。

$$V_1-V=\frac{1}{4}V_2$$

$$V=V_1-\frac{1}{4}V_2$$

$$Cl_2\text{含量}(g/L)=\frac{\left(V_1-\frac{1}{4}V_2\right)\times c\times 0.0355}{10}\times 1000$$

式中 V_1——加酸前滴定耗用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

V_2——加酸后滴定耗用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠溶液的物质的量浓度。

0.0676——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的二氧化氯的质量；

0.0355——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当的氯质量。

6.2.2.3 过氧化氢的测定

（1）测定原理 在酸性溶液中高锰酸钾能氧化过氧化氢而放出氧。其反应式如下：

$$5H_2O_2+2MnO_4^-+6H^+\longrightarrow 5O_2+2Mn^{2+}+8H_2O$$

测定在室温下进行，滴定开始时反应慢，待反应生成有 Mn^{2+} 后，Mn^{2+} 能起催化作用加快反应速度。

从反应可见 5 个分子的 H_2O_2 有 10 个电子转移，因此 H_2O_2 的物质的量浓度为：

$$\frac{H_2O_2}{1000}=0.034$$

（2）仪器与试剂

① 容量瓶。容量 500 ml。

② 移液管。容量 10 ml。

③ 锥形瓶。容量 250 ml。

④ 0.02 mol/L $KMnO_4$ 标准溶液。

⑤ 10% H_2SO_4 溶液。

（3）测定步骤 用移液管吸取试样 10 ml，放入 500 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀后吸取 10 ml 放入锥形瓶中，加入 10% H_2SO_4 溶液 20 ml 和蒸馏水 70 ml，用 0.02 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定至微红色保持 30 s 不退色为终点。

（4）结果计算

$$H_2O_2\text{含量}=\frac{Vc\times 0.017\times 5}{10\times\frac{10}{100}}\times 100\%$$

式中 V——滴定时耗用 $KMnO_4$ 溶液的体积，ml；

c——$KMnO_4$ 溶液的物质的量浓度；

5×0.017——与 1 ml 1 mol/L $KMnO_4$ 相当的 H_2O_2 的质量。

本测定方法可应用于碱金属或碱土金属的过氧化物的分析。

6.2.2.4 臭氧产量与消耗量的测定

由臭氧发生器产生的低浓度臭氧以混合气体的形式经导管引出，控制各参数使臭氧发生器有稳定的产量（Q）。然后将导管引入装有待漂试样的气体吸收瓶，再测定漂白后剩余的臭

氧量(Q_2)。

$$\text{漂白耗用的臭氧量 } Q_1 = Q - Q_2$$

(1) 测定原理　臭氧测定的方法有碘量法和紫外吸收法,以碘量法较为简易。

臭氧与中性碘化钾的反应如下:

$$O_3 + 2KI + H_2O \longrightarrow KOH + I_2 + O_2 \uparrow$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \uparrow$$

(2) 仪器与试剂

① 臭氧发生器。

② 气体吸收瓶。容量 500 ml。

③ 20%KI 溶液。

④ 3 mol/L H_2SO_4标准溶液。

⑤ 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$标准溶液。

⑥ 淀粉指示剂。

(3) 测定步骤　在 500 ml 气体吸收瓶中,加入 20%中性碘化钾溶液 25 ml,用蒸馏水稀释至 250 ml,通入 2 L 臭氧化气(气体流速 0.5 L/min 约需 4 min)后,在溶液中加入 5 ml 3 mol/L 硫酸进行酸化。用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色后,加入 1 ml 淀粉指示剂,再用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定至蓝色消失为终点,记下硫代硫酸钠的消耗体积。

(4) 结果计算

$$\text{臭氧浓度(mg/L)} = \frac{cV \times 0.048}{2 \times 1000}$$

式中　c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度;

V——滴定时耗用硫代硫酸钠的量,ml;

0.048——与 1 ml 1mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的臭氧质量。

$$\text{臭氧产率(g/h)} = O_3\text{浓度(g/m}^3\text{)} \times V$$

式中　V——每小时进入臭氧发生器的空气流量,m^3/h。

注:试验中采样流量以湿式气体流量计计量,因臭氧化气体先通过吸收瓶,气体体积虽有所变化,现忽略不计。

6.2.3　漂白试验方案的制订

化学浆的漂白过程,可以说是蒸煮的继续,通过漂白精制的作用,可以提高浆料的纯度与白度。由于各种纸浆的用途不同,质量要求不同,因此漂白的程度也有所差别,因此有半漂浆,全漂浆之分。

通过漂白作用固然可以提高纸浆的白度,改进纸浆的性能,但不可避免的增加了纸浆漂白的损失,增加设备及药品的消耗,从而增加了生产成本,增加了中段水对环境的污染。因此如何根据产品的质量要求选择最佳的漂白方案,取得最大的经济效益,必须进行漂白工艺试验。试验的内容大致可分为以下几个方面。

① 根据工厂生产规模、原料及产品质量标准选择漂白方法、漂白流程及合理的漂白工艺条件。例如,工厂新建与改建的设计工作均需要提供这方面的方案与数据。当进行新原料、新产品的试制时,也常包括漂白的试验。

② 生产厂常需要不断改进漂白工艺参数,提高漂白纸浆的质量和经济效果,因此要不断探索降低漂白损失、降低单位产品的消耗指标、提高漂白效率、提高漂白浆质量的途径。这些都是生产中增产、节约、革新挖潜所需要做的基础工作。

③ 研究漂白的新工艺、新方法、新试剂,以便减少漂白废水对环境的污染,适应高效

率、高白度、高强度制浆的需要，这是造纸工业的发展对漂白工艺提出的急待解决的课题，也是当前过氧化氢漂白、氧碱漂白及臭氧漂白的研究受到重视的原因。最近又在推出 FAS 漂白和生物酶漂白的研究，这些都必须先经过大量实验才能得到合理的工艺条件。

6.2.4 漂白操作

6.2.4.1 *漂白实验前的准备*

① 根据待漂浆料的种类，以及浆料的硬度、漂后浆料用途和所要求的白度指标等拟定漂白试验方案。

② 按漂白方案制定漂白工艺条件。例如，化学药品用量（包括辅助药品用量）、漂白温度、pH 值、纸浆浓度及漂白时间。

根据原料、浆种、浆料质量情况对白度的要求，综合考虑确定。

① 总用氯量的确定

a. 参考工厂同类浆料生产经验结合实验的具体情况确定。

b. 根据浆料硬度和漂率按经验公式计算。

② 各段漂白条件参考表 6-7 确定。

表 6-7 CEH 三段漂白工艺条件

段别 / 条件	第一段 (C)	第二段 (E)	第三段 (H)
有效氯用量或用碱量/%	占总用氯量的 65～70	占浆料的 1.5～2.0	占总用氯量的 30～25
浆浓/%	3	5	5
终点 pH 值	1.5～1.8	10～11	8～9
温度/℃	常温	60±2	38±2
时间/min	30	80	90～120

③ 有关计算

a. 湿浆量（g）根据湿浆水分和用浆量计算。

b. 各段漂液用量（ml）根据总用氯量、各段用氯分配和漂液浓度计算。

c. 碱液量（ml）根据用碱量和碱液浓度计算。

d. 补加水量（ml）＝总液量－（漂液量＋湿浆中水分）

④ 按每批漂白用绝干浆 20 g，称取湿浆量，并计算化学药品的取用体积，以及漂白时补充水量（W）。

$$W(\text{ml})=G\times\frac{1-\text{漂白浆浓度}}{\text{漂白浆浓度}}-\text{化学药品的体积}-\text{湿浆中的水分重}$$

式中 G——漂白用绝干浆质量，g。

6.2.4.2 *漂白程序*

氯化→洗涤→碱处理→洗涤→次氯酸盐漂白→洗涤

(1) 氯化 称取相当 20 g 绝干浆的湿浆，放入 1000 ml 的烧杯中，加少量水（记下水量）搅拌使纤维分离，然后加入计算的氯水和水量，使浆的浓度为 3%。搅拌均匀后盖上表面皿。30 min 后，把浆料移入底部垫有白布的布氏漏斗（或 100 目尼龙布口袋）中，用水充分洗涤，至对碘化钾-淀粉试纸不变色为止。最后抽滤吸干（或手拧布袋至不出水为止）。取出浆料，做下一段处理。

(2) 碱处理　将氯化后的浆料放入 1000 ml 刻度烧杯中。加入计算的碱量，再加入约 60 ℃的热水，使浆的浓度为 5%，应保持温度在 60 ℃左右，并间歇搅拌之。至规定的时间后，按 (1) 之方法用温水洗涤，至中性为止。最后抽滤吸干（或手拧布袋不出水为止）。取出浆料，进行三段处理。

(3) 次氯酸盐漂白　将碱处理后的浆料放入 500 ml 刻度烧杯中，加少量水，充分搅拌使纤维分离。然后用约 40 ℃的水稀释，并用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 11 左右，最后加入计算之漂液并用水稀释浆料至 5%的浓度。搅拌均匀后，盖好表面皿，控制温度在 38 ℃左右，并间歇搅拌之，至规定时间后，按 (1) 法用温水洗涤，至对碘化钾-淀粉试纸不变色为止。最后抽滤吸干（或手拧布袋不出水为止）。称量，并取约相当于绝干 2 g 的湿浆做水分测定。

6.2.4.3　纸浆漂白后处理

① 漂白终点达到后，把浆料倒入细尼龙网洗浆器，滤出漂白废液，作测定残余漂白药品用，用水冲洗浆料，当采用含氯漂剂时，可用淀粉-碘化钾试纸来检查，洗至试纸不变蓝色为止。

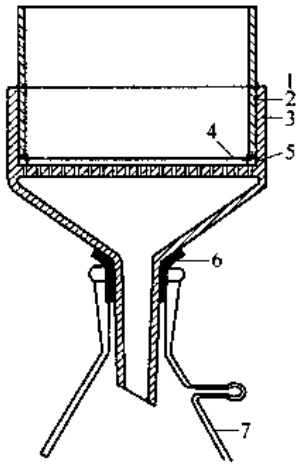


图 6-7　抄浆片装置

1　可固定环；2　塑料桶；3　布氏漏斗；4—带有支持环和胶垫的筛网；5、6—胶垫；7—抽滤瓶

② 洗净后的浆料挤干后称重，分散混合均匀并取一小部分（约 10 g 湿浆）在快速水分测定仪内测定水分，计算漂白得率。

③ 抄浆片供测定白度及返色值用。

a. 装置与试剂。抄浆片装置如图 6-7 所示。将 5 g 乙二胺四醋酸二钠（$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$）溶于 1 L 水中得 EDTA 溶液 (5 g/L)；氢氧化钠溶液每升含 40 g 氢氧化钠；硫酸溶液每升含浓硫酸（密度 1.84×10^3 kg/m^3）28 ml。

b. 纸浆预处理。取 8 g 绝干浆加水 400 ml，再加 EDTA 溶液 4 ml，拌匀浸泡 30 min，然后搅匀将纸浆等分为 4 份。

每份加水使总容积为 500 ml，检查纸浆悬浮液的 pH 值，若 pH 值不在 4.0～5.5 范围，则加酸或碱进行调整。

c. 抄浆片。将已经预处理，并调节 pH 值的纸浆悬浮液倒入图 6-8 的漏斗中，开动抽滤器，将水滤出，取下漏斗上的圆筒，将漏斗倒置，移出浆片到滤纸（或白细布）上，每一试样抄 4 张浆片。

将湿浆片连同滤纸一起夹于两层毛布中间重叠起来在不锈钢板（或硬塑料板）覆盖下，在油压机 300 kPa 压力下压 1 min，取出浆片（滤纸与白布仍保留在浆上），在室温下无尘气流中，悬挂干燥 2.5～4 h，风干后（水分 5%～15%）立即测定白度。

6.2.5　漂白残余药品的测定

6.2.5.1　漂白残氯的测定

测定原理及仪器与试剂同漂液有效氯的测定。

(1) 测定步骤　吸取 50 ml 滤液于 250 ml 锥形瓶中，加入 10 ml 10%碘化钾溶液及 20 ml 20%醋酸溶液，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 5 ml 淀粉指示剂，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失。

(2) 结果计算

$$\text{残余有效氯}(Cl_2)\text{含量}(g/L)=\frac{cV\times 0.0355}{50}\times 1000$$

$$\text{残氯(对绝干浆)含量}=\frac{cV\times 20\times 0.0355(1-\text{浆浓})}{100\times \text{浆浓}}\times 100\%$$

$$\text{漂白耗氯含量}=1-\frac{\text{残氯含量}}{\text{用氯量}}$$

式中 V——滴定所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度；

0.0355——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当的氯的质量。

6.2.5.2 漂后残余过氧化物及碱度测定

(1) 测定原理 用碘量法测过氧化物的含量，用中和法测碱度，反应如下：

$$Na_2O_2+2H_2SO_4+2KI\longrightarrow Na_2SO_4+2K_2SO_4+2H_2O+I_2$$

或

$$H_2O_2+H_2SO_4+2KI\longrightarrow K_2SO_4+2H_2O+I_2$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

(2) 仪器与试剂

① 移液管。容量 25 ml。

② 锥形瓶。容量 250 ml。

③ 滴定管。50 ml 酸式滴管和 50 ml 碱式滴定管。

④ 量筒。5 ml，20 ml 量筒。

⑤ 0.05 mol/L 硫酸标准溶液。

⑥ 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

⑦ 20%硫酸溶液。

⑧ 10%碘化钾溶液。

⑨ 钼酸铵饱和溶液。

⑩ 0.04%酚红指示剂。

(3) 测定步骤

① 残余碱度测定。吸取漂后滤液 25 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加入 3 滴酚红指示剂，用 0.05 mol/L 硫酸滴定至红色变为草黄色。

残余碱度 x（以 NaOH 计，g/L）按下式计算：

$$x(g/L)=\frac{cV\times 0.080}{25}\times 1000$$

式中 V——滴定所耗用硫酸标准溶液量，ml；

c——硫酸标准溶液的物质的量浓度；

0.080——与 1 ml 1 mol/L 硫酸相当的氢氧化钠的质量。

② 残余过氧化物测定。在上述已测定碱度的溶液中，加入 20 ml 20%硫酸，5 ml 10%碘化钾溶液和 3 滴新配制的钼酸铵饱和溶液，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入淀粉指示剂，继续用硫代硫酸钠滴定至蓝色消失。

残余过氧化物 P（以 Na_2O_2 或 H_2O_2 计，g/L）按下式计算：

$$P(g/L)=\frac{cV\times 0.039(\text{或 }0.017)}{25}\times 1000$$

$$\text{残余过氧化物(对绝干浆)含量}=\frac{cV\times 0.039(\text{或 }0.017)\times 40\times(1-\text{浆浓})}{100\times \text{浆浓}}\times 100\%$$

$$\text{漂白消耗过氧化物含量}=1-\frac{\text{残余过氧化物含量}}{\text{漂白用过氧化物含量}}$$

式中 V——滴定所耗用硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度；

0.039（0.017）——与 1 mol 硫代硫酸钠相当的过氧化钠（或过氧化氢）的质量。

6.2.6 漂白损失的测定

纸浆经过漂白后有一定量的损失，包括化学损失（指纸浆与漂白剂作用后，木素和碳水化合物降解后溶出的损失）与洗涤过程的流失。漂白过程采用的段数越多，则洗涤流失会相应增加。漂白得率的测定，参考蒸煮后纸浆得率的测定。

$$\text{漂白损失}(\%)=1-\text{漂后得率}$$

6.2.7 纸浆返黄值的测定

经过漂白处理达到一定白度指标的纸浆，经过一段时间，有时甚至立刻出现白度下降，这种现象称为纸浆反黄（亦称回色）。纸浆返黄的程度可用返黄值（p·c 值）表示。

$$\text{p·c 值}=\left[\left(\frac{k}{s}\right)-\left(\frac{k_0}{s_0}\right)\right]\times 100$$

式中 k_0，k——指纸浆老化前、后的光吸收系数；

s_0，s——指纸浆老化前、后的光散射系数。

为了便于实用，k/s 值可通过下式计算：

$$\frac{k}{s}=\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

式中 R_∞——纸浆的白度。

因此：

$$\text{p·c 值}=\left\{\left[\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}\right]_{\text{老化后}}-\left[\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}\right]_{\text{老化前}}\right\}\times 100$$

① 测定纸浆返黄值时，可把已测定白度的浆片或试样置于（105±2）℃的恒温箱中连续烘 3 h，进行老化，然后取出冷却，再测白度。根据老化前后白度的变化，按上式计算返黄值，由返黄值的大小可评定纸浆白度的稳定性。

浆片在烘箱中进行老化时，要求烘箱有鼓风装置。浆页应悬挂在烘箱内，避免浆页之间或浆页与烘箱壁有任何接触。

② 为了测定纸浆反黄值，加速纸浆的老化，亦可采用 Tappi T260 pm-81 的方法。

6.2.7.1 *测定原理*

本方法是基于把纸浆暴露在一个高温（100 ℃）高湿（100%RH）的特制容器中处理、加速纸浆老化，再测定老化前 1 h 和老化后 1 h 的试样白度，计算返黄值。

6.2.7.2 *装置*

如图 6-8 所示。

6.2.7.3 *操作程序*

取每批试验浆片或实验室手抄纸样裁 50 mm×50 mm，并在试样的边上记录已测的正、反面白度。

用蒸馏水装满纸浆老化装置使液面达溢流口水平，开始加热并调节，使水逐渐沸腾，连续沸腾 30 min。此时的温度和湿度达到要求。

将已测白度的试样放入试样箱，再将试样箱插入纸浆老化装置内，使试样箱受蒸汽准确

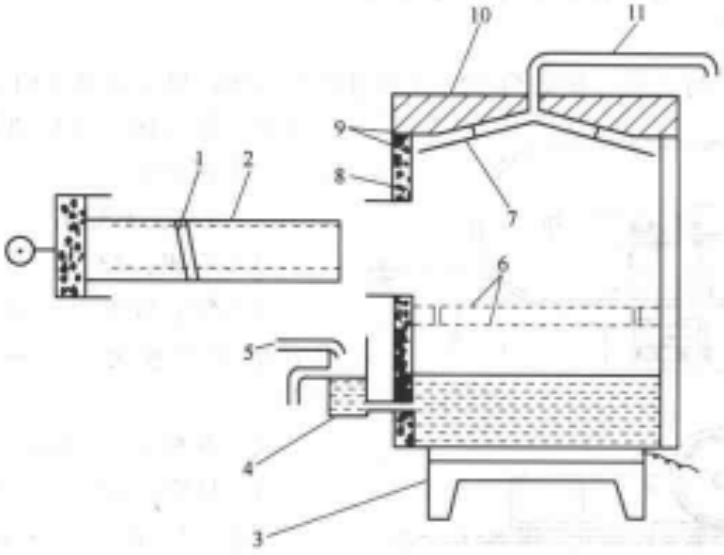


图 6-8　老化处理装置

1—试样；2—试样箱；3—电炉；4—溢流口；5—进水管；6—孔板；
7—水滴挡板；8—隔热层；9—不锈钢板；10—聚丙烯盖；11—蒸汽管去地沟

加热 1 h，然后取出试样箱，并将试样放入纸、纸板、纸浆的手抄纸样试验的标准空调条件下 1 h，然后再测试样的白度，将两次试验结果平均，取一位小数，然后计算返黄值。

6.3　抄纸实验及其检测

在生产上，纸浆在送去抄纸之前，一般要进行打浆，经过打浆机的机械处理，赋予纸浆一些特定的性能，以满足抄造和成纸性能的要求。

实验室所用小型打浆设备是模拟生产使用的打浆机的工作状况而设计的，通过它可以探讨纸浆各种性能指标和纤维形态在打浆过程中的变化规律，从而确定最佳的打浆条件，以指导生产实践；实验室打浆精确度高，再现性好，因此，可用来评价和比较纸浆的优劣，以改进生产工艺，提高纸浆质量；另外，实验室打浆也是研究打浆理论的重要手段。

6.3.1　实验室常用的打浆设备及其操作

实验室的打浆设备很多，常见的有单球磨（Lampen mill）、六罐磨（Jokro-mill），瓦利打浆机（Valley beater）、PFI 磨（PFI mill）等。所有这些打浆设备，其作用原理都是基于在水介质中对纸浆进行机械处理，使纤维经受力的作用而产生切断、压溃、润胀、细纤维化等变化，从而使纸浆符合抄纸的要求。

以上几种打浆设备，单球磨打浆作用较缓和，成浆较均匀，但操作麻烦、效率低，其打浆状况与工厂实际相差较大，因此，世界上采用较少；六罐磨打浆时切断作用较小，适于处理短纤维浆料，不适于处理破布、麻类等长纤维浆料，这种设备在德国用的较多，已被 ISO 列为标准打浆设备；Valley 打浆机打浆时切断作用较大，适于处理长纤维浆料，这种打浆机能够根据打浆要求调节打浆比压，因此，灵活性较大，该打浆设备在我国用的较多，国际上也多采用，也被 ISO 列为标准打浆设备；PFI 磨打浆切断作用小，打浆浓度高，打浆比压可控制，适用范围广，国际上采用的国家较多，亦为 ISO 标准打浆设备。

下面分别介绍 Valley 打浆机、PFI 磨和 Jokro 磨三种打浆设备及其操作。

6.3.1.1 Valley 打浆机打浆（参见 ISO5264/1－1979）

(1) 设备

a. 设备结构。与工业上用的荷兰式打浆机大体相仿，也是由具有山形部和中墙的浆槽、飞刀辊、底刀床、加压机构、放料塞等部分组成。见图 6-9。

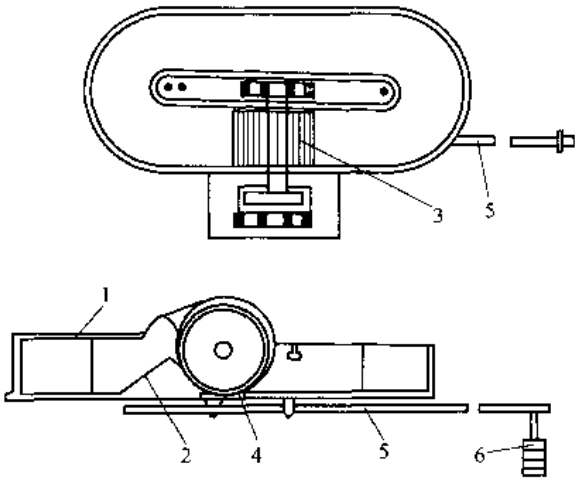


图 6-9 Valley 打浆机

1－罩盖；2－山形部；3－飞刀辊；4－底刀床；5－加压杠杆；6－重铊

b. 主要技术规格

打浆容积：23 L。

飞刀辊：规格为 ϕ168 mm×152 mm，镶刀后辊子直径为 190～194 mm，刀数为 32 把。

飞刀规格：152 mm×33 mm×4.7 mm。

飞刀材质：不锈钢，硬度为 350～400 HB。

转速：(498±12) r/min。

底刀：刀数为 7 把，规格为 159 mm×16 mm×3.2 mm，材质为不锈钢，硬度为 325～375 HB。

杠杆比：445/229≈1.94。

加压方式：通过杠杆一端的荷重使底刀压向飞刀辊而使浆料受到压力作用。

(2) 工作原理 一般浓度的浆料在打浆机内进行机械处理，使纤维在旋转的飞刀和固定的底刀之间经受各种作用而被疏解、切断、压溃、润胀、细纤维化，从而使浆料具有一些特定的性能。

(3) 操作步骤

① 浆料的准备。根据纸浆的水分含量和打浆浓度计算出相当于 (360±5) g 绝干浆的浆样质量（注意，不要切割浆样）和用水量。如系干浆板或风干浆，在加入打浆机之前需用 5 L 水浸泡 4 h 以上，然后撕成 25 mm×25 mm 的浆片。湿浆无需用水浸泡。

② 浆料疏解。装料前，先在打浆机中加入 18 L 温度 (20±5) ℃的水。开动打浆机，然后把浆料慢慢加入打浆机内，加入时间控制在 3～5 min。装完料，补充水至浆和水的总体积为 (23.0±0.2) L，以使打浆机浓度大约为 1.57%。调节浆料温度为 (20±5) ℃，然后进行疏解，至无小浆块为止。

在疏解过程中，应将底刀杠杆臂上下移动 1～2 次，以防浆片卡在刀间影响浆料离解。整个疏解过程一般控制在 30 min 以内。

注：1. 由于某些地区气温较高，打浆温度可采用 (25±5) ℃，但应在报告中注明。

2. 有些浆料，如未漂硫酸盐浆难以离解，疏解时间可适当延长。

③ 测定打浆度、保水值及湿重。疏解结束，取样测定打浆浓度和原浆的打浆度、保水值及湿重，并用显微镜观察纤维形态。如有必要则同时取样抄纸测定浆张物理强度。

④ 打浆

a. 打浆条件：施加重铊为 (54±1) N，即 (5.5±0.1) kg

飞刀辊转数为 (498±12) r/min，(打浆机已设计)。

注：如果为了某种特定研究的目的，施加重铊也可以根据需要而改变，但要在报告中注明。

b. 取样。从打浆开始，每隔一定时间取样测定打浆度、保水值及其湿重，并观察纤维形态。同时取样抄纸，测定浆张物理强度，以研究打浆过程中纸浆性能指标的变化情况。

取样时间举例如下。

漂白和未漂的亚硫酸盐浆、草浆、碱法阔叶木浆：5 min，10 min，15 min，20 min，30 min。

漂白针叶木碱法浆：5 min，15 min，30 min，45 min，60 min。

未漂针叶木碱法浆和黏状打浆：5 min，15 min，30 min，60 min，90 min。

打浆结束，取下重铊，停止打浆，清洗机器，物归原位。

6.3.1.2 PFI 磨打浆（参见 ISO5264/2—1979）

(1) 设备 由打浆辊、打浆室和加压装置三部分组成。

打浆辊直径为 200 mm，其上有 33 把刀片，刀片长 50 mm，宽 5 mm，刀片间的槽深 30 mm。刀片平行于打浆辊轴线成辐射方向排列。打浆轴由 1kW 电机带动，空载时其转速应控制在（1460±30）r/min。

打浆室内径为 250 mm，由 400 W 电机带动，空载时转速控制在（710±10）r/min，以使打浆室和打浆辊间的圆周速度差值为（6.0±0.3）m/s。

加压装置由重铊和杠杆系统组成。

打浆压力是由重铊通过杠杆使打浆辊移向打浆室的内壁而得到的。打浆时，打浆辊和打浆室分别在垂直轴上沿相同方向转动，其工作情况见图 6-10。

(2) 工作原理 由打浆室的旋转运动使浆料产生离心力作用面被均匀的分布在打浆室的圆周内，打浆辊在打浆室内以与打浆室相同的旋转方向运动，但打浆辊的转动速度快于打浆室的转动速度。在打浆时使打浆辊与打浆室始终内切，并由加压装置给打浆辊加压。这样基于以相同方向旋转的打浆辊和打浆室之间的圆周速度差，使浆料在打浆辊和打浆室之间隙中受到机械作用而产生切断、压浅、分丝、帚化等打浆作用。

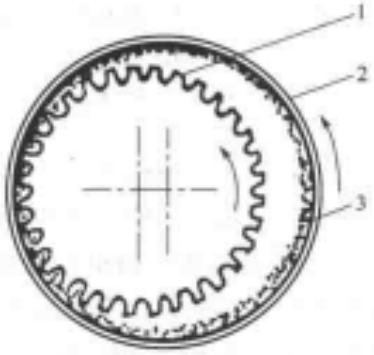


图 6-10 PFI 磨打浆辊和打浆室工作示意图

1—打浆辊；2—打浆室；3—浆料

(3) 操作步骤

① 浆料准备。取相当于（30.0±0.5）g 的绝干浆的浆样，用水充分润湿，浸泡时间长短视纸浆种类和干度不同而定。若为干浆板或风干浆，浸泡时间要在 4 h 以上，浸泡后，撕成 25 mm×25 mm 大小的浆片。液体浆料可直接经离解后进行打浆。

② 浆料离解。浆料在 PFI 磨打浆之前，通常要进行离解，使交织的纤维或纤维束通过机械作用离解成单根纤维，但仍保持纤维的固有结构。标准浆料离解器的离解操作另在本实验附录详述。

③ 浆料浓缩。浆料离解后，将其放入布氏漏斗内（漏斗内预先铺有一张较粗的滤纸或 100 目的滤网），用吸滤瓶抽吸脱水至一定干度。为避免细小纤维的损失，可将滤液重复过滤一次。称量浓缩之浆料，并加水稀释于总质量为（300±5）g，相当于质量分数为 10%的浓度。

④ 磨浆。调节打浆元件和浆料温度在（20±5)℃，将浓度 10%的浆料放入打浆室内，尽量使浆料均匀分布在内壁周围，注意不要使浆料留在打浆室底部和打浆辊相接触的地方。放下打浆辊于打浆室内，盖好盖子。开动打浆室，使浆料甩到壁上，然后再开动打浆辊，待

两个打浆元件达到满速时施加负荷，通过杠杆使每毫米刀片长度上能产生（3.3±0.1）N的打浆压力，并同时开动转数计数器。当转数达到要求时，解除打浆压力，停止打浆，提起盖子和打浆辊，把全部浆料转移到烧杯中。取浆料测定打浆度、湿度和保水值，并用显微镜观察纤维形态的变化。其余浆料进行抄纸，测定物理强度。

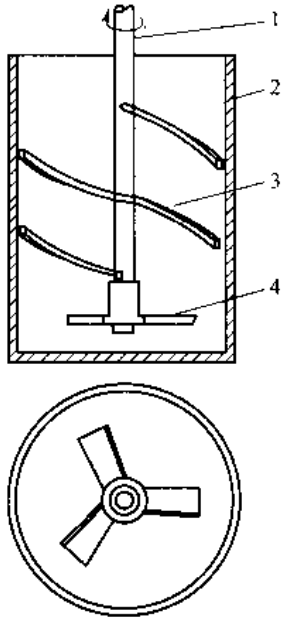


图 6-11　标准浆料离解器结构

1—旋转轴；2—容器；

3—导流板；4—螺旋桨

附：标准浆料离解器离解操作（参见 ISO5263 1979）

1. 设备结构

其结构图见图 6-11。

2. 离解操作

放湿浆于离解器中，加入（20±5）℃的水，至总容积（2000±25）ml，浓度为 1.5%，将计数器拨至零。启动电动机，进行离解，离解转数依纸浆的情况而定，对原始纸浆干度大于 20%者应使螺旋桨离解转数为 30 000 转；对原始纸浆干度小于 20%者，应使离解转数为 10 000 转。待达到规定转数时，检查浆料离解情况，若离解不充分，应继续离解一段时间，至浆料完全离解好为止，报告中应注明离解转数。

某些地方由于气温较高，也可以采用（25±25）℃的温度，但要在报告中注明。

6.3.1.3　Jokro 磨打浆（参见 ISO5264/3—1979）

（1）设备　六罐磨由传动系统、转盘和打浆元件三部分组成。

① 传动系统。由电机通过摩擦轮无级变速带动水平轴转动，再通过一对伞形齿轮带动垂直的中心轴转动，从而使转盘转动；另外，通过转盘下的中心大齿轮与其周围的六个小齿轮的啮合，由大齿轮带动六个小齿轮转动，从而使与小齿轮联接的打浆罐转动而进行打浆。

② 转盘。上面设有六个圆形凹槽，打浆时，每个凹槽放一个打浆罐。凹槽沿转盘圆周彼此均称分布。

③ 打浆元件。包括打浆罐、打浆辊、罐盖和压紧装置几个部件。

打浆元件的主要技术规格如下。

打浆罐由黄铜或不锈钢制成，硬度为（105±10）HB，其内径为 145 mm，罐的内高为 67 mm。其内壁刻有与水平面夹角 55°的左旋齿纹，齿纹长 57 mm，宽 1.32 mm，每厘米圆周平均有 7.54 条齿纹。罐底从中心到边缘的倾斜度为 2 mm。

打浆辊由黄铜或不锈钢制成，硬度为（85±10）HB，直径 89.15 mm，高 60 mm。打浆辊上沿垂直方向均匀地铣成 35 片刀，刀片宽 2 mm，刀槽呈半圆形，其曲率半径为3 mm。打浆辊重（2000±1）g。

打浆罐盖也是由黄铜或不锈钢制成，硬度（105±10）HB。其内表面是平的，打浆罐和罐盖之间垫有胶皮垫圈，以防漏浆并使罐底至罐盖下面之距离为 64.5 mm。

打浆罐的几何中心与转动中心轴的距离为 225 mm，中心轴转速为 70～300 r/min，—

般规定为 150 r/min，与此相应的打浆罐的转速为（150×1.14）r/min。

打浆时，各打浆元件配置示意图见图 6-12。

（2）工作原理　置浆料于打浆罐与打浆辊的间隙中，启动转盘，打浆罐在转盘的带动下绕中心轴旋转，同时打浆罐由其自身转轴的带动下进行自转，于是，使打浆辊在罐内做螺旋形运动，从而使浆料在打浆辊和打浆罐内壁间受到机械作用而被打浆。

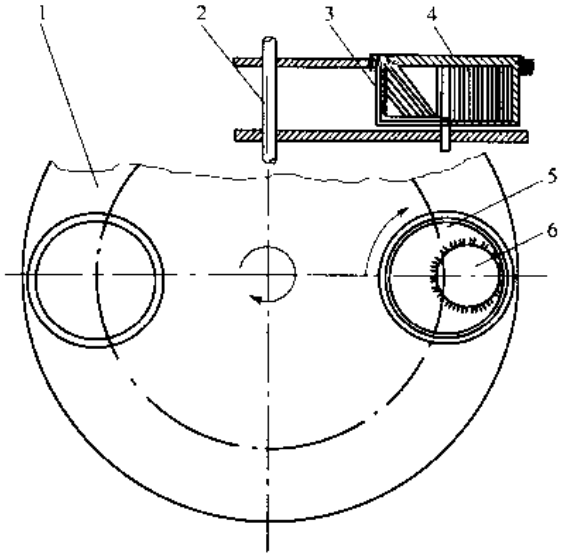


图 6-12　六罐磨工作配置图

1—转盘；2—中轴；3—打浆罐托座；4—罐盖；5—打浆罐；6—打浆辊

（3）操作步骤

① 浆料的准备。取相当于（16.0±0.5）g 的绝干浆的浆样，用水充分润湿。若为干浆板或风干浆，浸泡时间要在 4 h 以上，浸泡后撕成 25 mm×25 mm 的浆片。液体浆料可直接经离解后进行打浆。

② 浆料离解。按 PFI 磨打浆实验附录中标准离解器的离解操作进行浆料离解。

③ 浆料浓缩。将离解后的浆料用布氏漏斗通过抽滤瓶脱水，然后用水稀释至总质量为（265±5）g，相当 6%的浓度。

④ 打浆。打浆前检查各部件，调节转盘转数为 150 r/min。

放浆料于打浆罐和打浆辊之间隙中，注意勿使浆料压在打浆辊下面，调节浆料和打浆元件的初始温度在（20±5)℃。盖好罐盖，拧紧压紧装置，然后将打浆罐对称地置入转盘上的凹槽内，启动电机，进行打浆，同时记录转数，并用秒表记录打浆时间，应准确至±5 s 以内。

打浆过程中，根据程序设计的要求，要停机取样，根据实际需要进行打浆度、湿度、保水值、纤维形态和纸浆物理强度检验。下面举例列出取样时间供参考。

对易于打浆的亚硫酸盐浆和其他浆料为 10 min，30 min，40 min，70 min；对打浆较慢的硫酸盐浆和其他浆料为 15 min，30 min，60 min，90 min，120 min。

漂白浆打浆时间应少于未漂浆；阔叶木浆和草浆的打浆时间应少于针叶木浆。

打浆结束后，取出打浆罐，放浆料于容器中，用水清洗打浆罐，并将清洗水也倒入容器中。然后，用水稀释浆料至浓度约为 1.5%，在标准离解器中离解 10 000 转。置离解后的浆料于具有搅拌装置的容器中，稀释至所要求的浓度，备做项目检查之用。

（4）注意事项

① 在打浆过程中，由于时间较长而使温升较高时，应停机冷却一段时间，然后再继续打浆。打浆温度一般不宜超过 28～30 ℃。

② 如果纸浆量不够，或只打一罐就可满足要求时，都必须保持罐重平衡，此时可用废浆代替。

6.3.2　打浆过程中的检测

6.3.2.1　纸浆滤水性能的测定

纸浆滤水性能的测定以肖伯尔氏打浆度仪和加拿大游离度仪用得较为广泛。对于纤维很

短的浆料，不适于用加拿大游离度仪测定滤水性能。我国习惯于以肖伯尔氏打浆度表示纸浆的滤水性能。两种仪器的工作原理一样，但测定时所取浆量不同，测试结果的表示方法也不同。现分别介绍如下。

(1) 肖氏打浆度仪

① 仪器结构。见图 6-13。

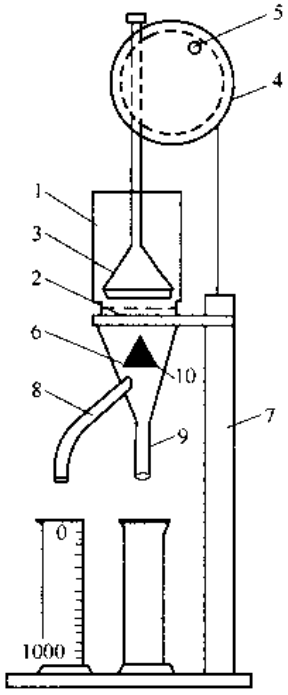


图 6-13 肖氏打浆度仪

1—滤水桶；2—铜网；3—锥形盖；4—手轮；5—手柄；6—分水室；7—支架；8—斜管；9—直管；10—伞形盖

a. 滤水筒。其上部为一圆筒，内径 137 mm。其下部为 45°锥面，底端截面积为 100 cm^2。锥面下 25 mm 处安装一个 80 目的铜网，用以滤水。网面应与圆中心线垂直。

b. 锥形盖。外径为 120 mm，锥面与垂线成 55°角。锥形盖与空心轴中心贯通一直径 10 mm 的通风孔，以便在锥形盖提升时让空气通过。锥形盖的边缘嵌有一个断面为 5 mm×5 mm 的橡胶垫圈，其作用是使锥形盖压紧在滤水筒内壁而不致漏水，橡胶垫圈的硬度为肖氏 30 度。锥形盖提升时应以 (100±10) mm/s 的速度恒速进行。

c. 分离室。上部为圆筒部，高 35 mm，其侧面有一个平衡空气压力的通气管孔。内壁有三个用以固定伞形架位置的刻槽。分离室下部为锥角 40°的锥形部。锥形体底部的排水孔为 2.32 mm，其孔径的大小应能满足 1000 ml、温度 (20±0.5) ℃的蒸馏水在 (149±1) s 排完。在分离室锥形部的侧壁装有一个与分离室中心线成 49°的侧流管，其内径为 16 mm，侧流管的上端伸入分离室靠近中心线并与中心线构成 12°交角。侧流管伸入分离室的位置，应保证溢流口下部容积为 7.5～8.0 ml 之间。分离室内装有一个伞形盖，用以分布从铜网上过滤下来的水。

② 工作原理。根据打浆程度不同浆料的滤水速度不同的道理而设计的打浆度仪，在将含有 2 g 绝干浆的 1000 ml 悬浮液倒入滤水筒时，纤维即在滤网上形成滤层，水通过滤层进入分离室，随之从两个排水管流出。打浆时间短，则浆料滤水快，从侧流管流出的水量就多；反之，从侧流管流出的水量就少。收集从侧流管流出的滤液，从而测定出纸浆的打浆度。若从侧流管流出的滤液为 1000 ml，则打浆度数值为零；若从侧流管流出的滤液为零毫升，则打浆度数值等于 100，即一个打浆度单位相当于 10 ml。

打浆度按下式计算：

$$\text{打浆度} = \frac{1000 - \text{侧流管流出的水量(ml)}}{10} (^\circ\text{SR})$$

实际上，用于测定打浆度的量筒为特制的，其上有打浆度的数值，测定时，可直接从量筒上读出测定结果，不需计算。

③ 仪器的调试及校准

a. 仪器清洁度的检查。用 1000 ml、(20±0.5) ℃的蒸馏水进行空白测试，如铜网和滤水筒等很干净，则侧流管流出水量应为 960 ml。若小于此值，说明有纤维或沉淀物附于仪器内部，这时必须用丙酮和软毛刷清洗，并用清水洗净。

b. 侧流管位置的校准。首先仪器应保持水平，用手指堵住直管下口，注入 100 ml、

(20±0.5)℃的蒸馏水于滤水筒内，待过量的水从侧流管流完后，手指离开直流管口，收集从直流管流出的水量，应为 7.5～8.0 ml。否则应于调整。

c. 直流管尺寸的校准。取出分离室内的伞形盖，用塞子堵住侧流管口，将约 500 ml、(20±0.5)℃的蒸馏水倒入分离室，片刻后，放开直流管口，让多余的水流出。然后再堵住直流管口，倒入 1000 ml、(20±0.5)℃的蒸馏水于分离室中，放开直流管口，记录排水时间，水流尽应为（149±1）s。若时间大于此值，可用工具扩大直流管口；若时间小于此值，则应更换直流管孔。

④ 测定步骤

a. 用标有浓度 1.57%的特制取样杯取浆料一满杯，用玻璃棒水平的刮去满出杯口的部分浆料（此时恰为 2 g 绝干料）倒入测量筒内，加清水（或蒸馏水或离子交换水）约 300 ml，用分散器将浆料充分打散后倒入清水（或蒸馏水或离子交换水）稀释至 1000 ml [温度控制为（20±0.5)℃]，用玻璃棒搅匀。

b. 沿反时针方向转动手轮，放下锥形盖，将铜网紧紧扣住，使之不漏水，随即将试样倒入滤水筒中。

c. 静止 5 s 后，启动手轮，升起锥形盖，浆料中的水通过滤层经分离室的两个排水管流入量筒中。

d. 待侧流管停止滴水后即可以从专用量筒上读取打浆度数值（若无专用量筒，可用公式计算），准确到 1 单位。

每一个试样应做两次测定，取其算术平均值作为测定结果，两次测定值间的相对误差不得超过 4%。

打浆度的测定结果受温度和浓度的影响，温度上升，打浆度下降；浓度提高，打浆度上升，因此，测定时必须严格控制条件。测定温度要求在（20±0.5)℃，冬天可用热水调节，夏天可用制冷水或地下水调节。测定浓度要在 0.2%，即每次取样要为 2 g 绝干浆，这在实验室条件下尚能做到，但在生产上，尤其在没有浓度自动控制的情况下，打浆浓度往往发生波动，这样，就很难保证每次取样为 2 g 绝干浆，因此，使打浆度的测定值有了偏差。欲求得准确值，需要进行校正，其方法是将测定打浆度后的浆料取下烘干，求得实际的绝干浆重，然后根据测定的打浆度和实际浆料的质量，按图 6-14 进行校正。例如，测得打浆度为 42 °SR 时的纸浆的绝干重为 2.5 g，在图中找到 A 点，沿 A 点所在的曲线找到与纸浆绝干重为 2 g 的垂直线交点 B，对应于 B 点的纵坐标打浆度为 36 °SR，即为补正后的数值。若所测定的数值不在图中的曲线上，如在 C 点，可通过 C 点划一条与上下两条曲线的形状相近似的曲线，然后沿此曲线找到与纸浆绝干重为 2 g 的垂直线的交点 D，进而再找到与 D 点相对应的打浆度，即为补正后的数值。

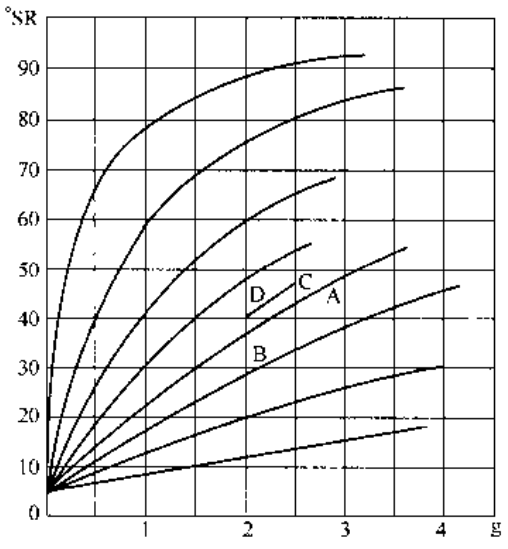


图 6-14 打浆度校正曲线

对于打浆浓度高的纸浆，应以称重取样，相对密度仍以 1 计算。

(2) 加拿大游离度仪

① 仪器结构。包括滤水室和分离室两部分，见图 6-15

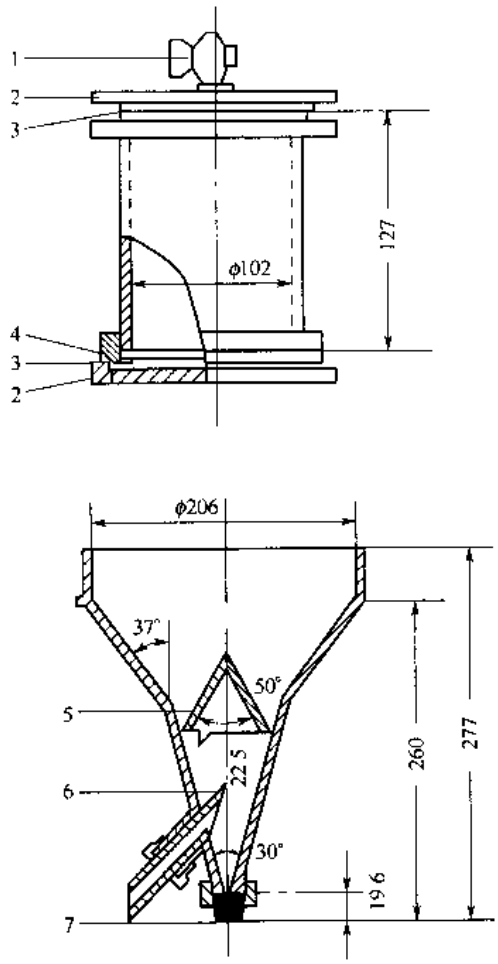


图 6-15　加拿大游离度仪

1—阀门；2—上、下盖；3—橡皮垫圈；4—筛网；5—分布锥体；6—侧流管；7—直流管

滤水室为一圆筒，其内径为 101.5 mm，内部高 127.0 mm，容积稍过于 1000 ml。在顶部有一个空气阀门，孔径 4.7 mm。在底部装一块圆形筛板直径（111.0±0.5）mm，厚度为 0.5 mm，筛孔径为 0.5 mm，每平方厘米筛网有 97 个筛眼。滤水室的上下各设有盖子，用以启闭。盖底上覆衬橡胶垫，以密封筛网。上盖亦配有一块橡胶垫，以密封滤水室。

分离室上部为开口的圆筒，高 17 mm，口径 204 mm。分离室总高 277 mm。下部为锥形，锥体角度为 29°±5′。分离室的锥形体侧壁上装有一个与分离室中心线成 45°角的侧流管，其内径为（13±0.1）mm。侧流管的上端伸入分离室内靠近中心线并与中心线构成 22.5°的交角。溢流口与分离室底之间的距离为（50.8±0.7）mm，该尺寸应准确，以保证溢流口下的容积为（23.5±0.2）ml。分离室底装有一个长 19.6 mm 的直流管，其孔径为 3.1 mm，孔径的设计以保证（20±0.5）℃的水以每分钟（725±5）ml 的速度注入时，应以每分钟（530±1）ml 的速度流出。另外，分离室内设有一个分布滤水的锥形体。

② 工作原理。与肖伯尔打浆度仪的工作原理基本相同，只是加拿大游离度仪直接以侧流管排出液的体积（ml）表示游离度的数值，符号 CSF（Canadian Slandard Freeness）。

③ 仪器的调试及校准。

a. 筛网的检查。用标准筛板同测定用筛板比较，测试结果若两者的差值大于 3 个单位时，则应用肥皂水清洗，如果无效，可用丙酮和软毛刷清洗，然后再用水冲洗净，这时，若测定用筛板与标准筛板之差仍大子 3 个单位，则应更换筛板。

b. 侧流管位置的校准。首先仪器应保持水平，用手指堵住直流管下口，倒入 100 ml、（20±0.5）℃的水于分离室中，待侧流管流完水后放开下口，收集流出之水量，应为（23.5±0.5）ml，否则应调节侧流管的位置。

c. 直流管孔尺寸的校准。用手指堵住侧流管口，以每分钟倒入（20±0.5）℃的水（725±5）ml 的速度于分离室中，测量由直流管口流出的水量应为（530±1）ml/min。

去掉分离室内的分布锥形体，堵住侧流管口和直流管口，倒入约 500 ml、（20±0.5）℃的水，片刻后，放开直流管口，待水流尽后再堵住直流管口，倒入 1000 ml、（20±0.5）℃的水，然后再放开直流管口，测量由直流管流水时间应为（74.7±0.7）s。若时间大子此值，可用工具将直流管口径放大些；若时间小于此值，应更换新的孔板。

④ 测定步骤

a. 取相当于（3±0.02）g 绝干浆的液体浆料于量筒内，用清水（或蒸馏水或离子交换水）冲稀至 1000 ml，并调节温度为（20±0.5)℃。

b. 放滤水室于架上，用（20±0.5)℃的水清洗仪器，并调节仪器之温度。关上滤水室的底盖，打开上盖和空气阀门，置刻度量筒在侧流管下，搅匀稀释之浆料，迅速倒入滤水室中，关好上盖和空气阀门，打开底盖，水即经滤网由分离室之侧流管和直流管流出，当侧流管停止滴水后，读取量筒内的滤液量，即为游离度的数值，以 ml 表示。

c. 每个试样做两次测定，两次测定值间的相对误差不得超过 4%，取其算术平均值作为测定结果。结果小于 100 ml 时，读数准确到 1 ml；结果在 100～250 ml 时，准确到 2 ml；大于 250 ml 时，准确到 5 ml。

和打浆度一样，游离度的测定结果也受温度和浓度的影响，因此，测定时亦应严格控制实验条件或予以校正。其浓度补正值和温度补正值分别列于表 6-8 和表 6-9。

表 6-8　加拿大标准游离度修正到 0.3%浓度时的游离度

游离度	实验时纸浆的浓度																				
	0.20	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.38	0.39	0.40
	应减的游离度										应加的游离度										
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	2	3	5	7	9	11	13	15	17	19
30	—	—	—	—	—	10	8	6	4	2	0	2	4	6	8	10	13	15	17	19	21
40	22	20	18	16	13	11	9	7	5	2	0	3	5	7	9	12	14	17	19	21	23
50	25	23	20	18	15	13	10	8	5	3	0	3	6	8	10	13	16	18	21	23	25
60	28	25	22	19	17	14	11	9	6	3	0	3	6	9	11	14	17	19	22	25	27
70	31	27	23	20	18	15	12	9	6	3	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	29
80	33	29	25	22	19	16	13	9	6	3	0	4	7	10	13	16	29	22	25	28	31
90	36	31	27	24	21	17	13	10	7	3	0	4	7	10	13	16	20	23	26	29	32
100	38	33	29	26	22	18	14	10	7	3	0	4	7	11	14	17	21	24	27	30	34
110	40	35	31	27	23	19	15	11	7	3	0	4	8	11	14	18	22	25	28	31	35
120	42	37	33	29	24	19	15	11	7	3	0	4	8	11	15	19	23	26	29	33	36
130	44	39	35	30	25	20	16	12	8	4	0	4	8	12	15	20	24	27	31	35	38
140	46	41	36	31	26	21	17	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
150	48	42	37	32	27	22	17	12	8	4	0	4	8	12	16	21	25	30	34	38	42
160	50	44	39	33	28	23	18	13	9	4	0	1	8	13	17	22	26	31	35	39	43
170	52	46	40	34	29	24	19	14	10	5	0	5	9	14	18	23	27	32	36	41	45
180	54	48	42	36	30	25	20	15	10	5	0	5	10	15	19	24	28	33	37	42	46
190	56	49	43	37	31	26	20	15	10	5	0	5	10	15	19	24	28	33	38	43	47
200	58	51	45	38	32	26	21	15	10	5	0	5	10	15	20	25	29	34	39	44	48
210	60	53	46	39	33	27	21	15	10	5	0	5	10	16	21	26	30	35	40	45	49
220	61	54	47	40	34	28	22	16	10	5	0	5	11	16	21	26	31	36	41	46	50
230	62	55	48	41	35	28	22	17	11	5	0	6	12	17	22	27	32	37	42	47	51
240	63	56	49	42	36	29	23	17	11	5	0	6	12	17	23	28	33	38	43	48	53
250	64	57	50	43	37	30	23	17	11	5	0	6	12	18	23	29	34	39	44	49	54
260	65	58	51	44	37	30	24	18	12	6	0	7	13	19	24	30	35	40	45	50	55
270	67	59	52	45	38	31	25	19	12	6	0	7	13	19	25	31	36	41	46	51	56
280	68	60	53	46	39	32	25	19	12	6	0	7	13	19	25	31	36	41	47	52	57
290	70	62	54	47	40	33	26	19	13	6	0	7	13	19	25	31	36	42	47	52	57
300	72	64	56	48	41	34	27	20	13	6	0	7	13	19	25	31	36	42	48	53	58
310	73	65	57	49	41	34	27	20	13	7	0	7	13	19	25	31	37	43	48	53	58
320	75	66	58	50	42	35	27	20	13	7	0	7	13	19	25	31	37	43	48	53	58

续表

游离度	实验时纸浆的浓度																				
	0.20	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.38	0.39	0.40
	应减的游离度										应加的游离度										
330	77	68	59	51	43	35	27	20	13	7	0	7	13	19	25	32	38	43	48	53	58
340	78	69	60	52	43	35	27	20	13	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	52	59
350	79	70	61	52	43	35	27	20	13	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	52	59
360	80	70	61	52	43	35	28	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
370	81	71	61	52	44	36	28	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
380	81	71	61	52	44	36	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
390	82	72	62	53	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
100	82	72	62	53	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
120	83	72	62	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
440	83	73	63	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59
460	83	73	63	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	53	58
480	83	73	63	54	46	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	42	47	52	57
500	83	73	63	54	46	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	31	36	41	46	51	56
520	82	72	62	53	44	36	28	21	14	7	0	7	13	19	25	30	35	40	45	50	55
540	80	71	62	53	44	36	28	21	14	7	0	6	12	18	24	29	34	39	44	49	54
560	78	69	60	51	43	35	28	21	14	7	0	6	12	17	22	27	32	37	42	47	52
580	76	67	58	50	42	34	27	20	13	6	0	6	12	16	22	27	32	37	42	46	50
600	75	66	58	50	42	34	27	20	13	6	0	6	11	16	21	26	31	36	40	44	58
620	74	65	57	49	41	33	26	19	12	6	0	5	10	15	20	25	30	34	38	42	47
640	73	64	56	48	40	32	25	18	12	6	0	5	10	15	20	25	29	33	37	41	46
660	71	63	55	47	39	31	24	17	11	6	0	5	9	14	19	24	28	31	35	39	45
680	70	63	55	46	39	31	24	16	11	5	0	4	9	13	18	23	27	30	34	38	44
700	69	62	54	46	38	30	23	16	11	5	0	4	8	12	18	22	26	29	33	37	42

表 6-9　加拿大标准游离度修正到 20 ℃时的游离度

游离度	实验时纸浆的摄氏温度																					游离度
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	应加的游离度											应减的游离度										
30	11	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	30
40	12	10	9	8	7	6	5	3	2	1	0	1	2	3	5	6	7	8	9	10	12	40
50	14	12	11	10	8	7	6	4	3	1	0	1	3	4	6	7	8	10	11	12	14	50
60	15	14	12	11	9	8	6	4	3	1	0	1	3	4	6	8	9	11	12	14	15	60
70	17	15	13	12	10	8	7	5	3	2	0	2	3	5	7	8	10	12	13	15	17	70
80	19	17	15	13	11	9	8	6	4	2	0	2	4	6	8	9	11	13	15	17	19	80
90	20	18	16	11	12	10	8	6	4	2	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	90
100	21	19	17	15	13	10	8	6	4	2	0	2	1	6	8	10	13	15	17	19	21	100
110	23	21	18	16	14	11	9	7	5	2	0	2	5	7	9	11	14	16	18	21	23	110
120	25	22	20	17	15	12	10	7	5	2	0	2	5	7	10	12	15	17	20	22	25	120
130	26	23	21	18	16	13	11	8	5	3	0	3	5	8	11	13	16	18	21	23	26	130
110	27	24	22	19	16	14	11	8	5	3	0	3	5	8	11	14	16	19	22	24	27	140
150	29	26	23	20	17	14	11	9	6	3	0	3	6	9	11	14	17	20	23	26	29	150
160	30	27	24	21	18	15	12	9	6	3	0	3	6	9	12	15	18	21	21	27	30	160
170	31	28	26	22	18	15	12	9	6	3	0	3	6	9	12	15	18	22	25	28	31	170
180	32	29	25	22	19	16	13	10	6	3	0	3	6	10	13	16	19	22	26	29	32	180
190	33	30	26	23	20	16	13	10	6	3	0	3	6	10	13	16	20	23	26	30	33	190

续表

游离度	实验时纸浆的摄氏温度																					游离度
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	应加的游离度											应减的游离度										
200	31	31	27	24	20	17	13	10	7	3	0	3	7	10	13	17	20	24	27	31	34	200
210	35	31	28	24	21	18	14	10	7	3	0	3	7	10	14	18	21	24	28	31	35	210
220	36	32	29	25	22	18	14	10	7	4	0	4	7	10	14	18	22	25	29	32	36	220
230	37	33	30	26	22	19	15	11	7	4	0	4	7	11	15	19	22	26	30	33	37	230
240	38	34	31	27	23	19	15	11	8	4	0	4	8	11	15	19	23	27	31	34	38	240
250	39	35	31	27	23	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	23	27	31	35	39	250
260	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	260
270	41	37	33	29	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	29	33	37	41	270
280	42	38	34	29	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13	17	21	25	29	34	38	42	280
290	42	38	34	29	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13	17	21	25	29	34	38	42	290
300	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13	17	21	25	30	34	39	43	300
310	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13	17	21	25	30	34	39	43	310
320	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13	17	21	25	30	34	39	43	320
330	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	26	31	35	40	44	330
340	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	14	18	22	26	31	35	40	44	340
350	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	14	18	22	26	31	35	40	44	350
360	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	26	31	35	40	44	36
370	45	41	36	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	26	31	36	41	45	370
380	45	41	36	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	27	31	36	41	45	380
390	45	41	36	31	27	23	18	14	9	4	0	4	9	13	18	23	27	31	36	41	45	390
400	46	41	37	32	28	23	18	14	9	4	0	4	9	14	18	23	28	32	37	41	46	400
420	45	41	36	31	27	23	18	14	9	4	0	4	9	14	18	23	27	31	36	41	45	420
440	45	41	36	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	27	31	36	41	45	440
460	44	40	35	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13	18	22	27	31	35	40	44	460
480	43	39	34	30	25	21	17	13	9	4	0	4	8	13	17	21	25	30	34	39	43	180
500	42	38	34	29	25	21	17	13	9	4	0	4	8	13	17	21	25	29	34	38	42	500
520	42	38	33	29	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	29	33	38	42	520
540	42	37	33	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	33	37	42	540
560	41	37	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	37	41	560
580	41	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	41	580
600	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	600
620	39	35	31	27	23	19	16	12	8	4	0	4	8	12	16	19	23	27	31	35	39	620
640	37	33	29	25	21	18	14	11	7	4	0	4	7	11	14	18	21	25	29	33	37	640
660	36	32	28	25	21	17	14	10	7	3	0	3	7	10	14	17	21	25	28	32	36	660
680	35	31	27	24	20	17	13	10	6	3	0	3	6	10	13	17	20	24	27	31	35	680
700	33	30	26	23	20	16	13	9	6	3	0	3	6	9	13	16	20	23	27	30	33	700

加拿大游离度与肖氏打浆度能够相互换算。可通过图 6 16 关系曲线和表 6 10 求得相应之值。

6.3.2.2 纸浆保水值(WRY)的测定

打浆度仅能反映纸浆的滤水性能，而浆料的滤水性能受纤维切断、压溃、润胀和细纤维化等许多因素的影响。因此，仅用打浆度的数值就不能准确地反映纸浆强度变化的原因，而纸浆保水值这一指标，可以反映打浆过程中纤维润胀和细纤维化的程度，对同一种浆，用纸浆的保水值能反映纤维结合力的大小。所以，综合考虑打浆度和保水值两种指标，就能较准确地反映

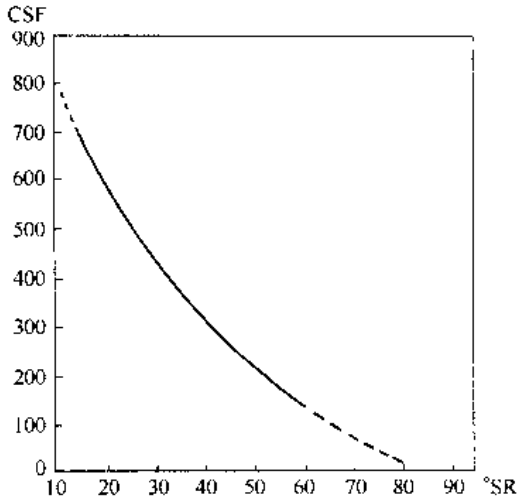


图 6-16　打浆度和游离度关系曲线

表 6-10　加拿大游离度与肖氏打浆度对照表

CSF	°SR	CSF	°SR
800	11.5	400	32.0
775	12.5	375	34.0
750	13.5	350	36.0
725	14.5	325	38.0
700	15.5	300	40.3
675	16.5	275	43.0
650	17.5	250	45.4
625	18.6	225	48.3
600	20.0	200	51.5
575	21.0	175	54.8
550	22.5	150	59.0
525	23.7	125	63.2
500	25.3	100	68.0
475	26.7	75	73.2
450	28.5	50	80.0
425	30.0	25	90.0
400	32.0	0	

浆料的性能。

注：WRV---Water Retention Value。

（1）仪器结构　测定保水值采用高速离心机，其转子有 4～8 个离心管，并备有几个保水值测定管。由于目前保水值的测定方法尚未标准化，因此离心机的技术参数、保水值测定管的材料和规格不尽相同。

离心机主要技术参数为转数，可由选用的离心加速度确定。通常选用的离心加速度为 800g 或 3000g（g 为重力加速度）。

离心机的转数和离心加速度的关系：

$$\text{离心加速度}=ag=(2\pi)^2rn^2 \qquad n=\sqrt{\frac{ag}{(2\pi)^2r}}=299.14\sqrt{\frac{a}{r}}$$

式中　n——转数，r/min；

r——回转半径，cm；

g——重力加速度，9.81 m/s^2；

a——800 或 3000…。

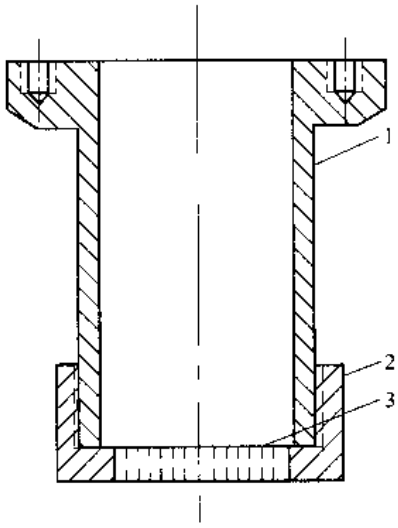


图 6-17　保水值测定管示意图

1—管身；2—管帽；3—滤网

不锈钢保水值测定管的结构和规格见图 6-17。

测定管外径 30 mm，内径 5 mm，高 50 mm。上端有一厚度 8 mm 的突缘，突缘下部切成 45°角，以便和离心管的缩径部分相吻合。管身的上端面有两个螺孔，用以使螺杆从离心管中取出测定管。管身下端与管帽用螺纹相连。管帽上钻有 37 个直径为 2 mm 的孔眼，其间距为 4 mm。管身与管帽间嵌入一个直径28 mm、目数 120（亦有用 100 目者）的铜网，以滤出浆料甩出的水。

（2）工作原理　在规定条件下，将一定质量的浆料进行离心分离，甩出浆料中的游离水，测定浆料中保留的水分对绝干浆料的比值，求得保水值，以 100 g 绝干浆中所保留的水分表示。

纸浆的保水值表示纤维润胀水化的程度。

(3) 测定步骤　将框架置于肖氏打浆度仪的锥形盖上，然后按通常打浆度的测定程序进行测定，由于框架附架在锥形盖上，因此，当升起锥形盖时，一些纤维便挂在框架上，静止 2 min，取下框架，称量框架增加之质量，即得纤维的湿重。

显然，纤维越长，框架上附挂的纤维越多，湿重就越大。因此，用湿重可以间接的表示纤维的平均长度。图 6-18 是测定纤维湿度框架的示意图。

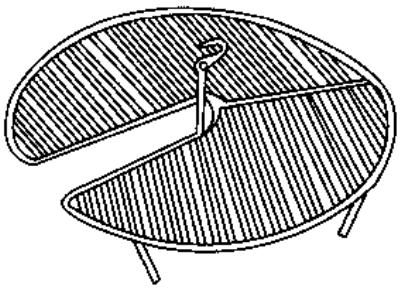


图 6-18　测定纤维湿度的框架

框架法测定纤维长度仅是近似方法，因为框架上附挂的纤维多少除了与纤维长度有关外，还受纤维润胀水化的程度和操作条件等因素的影响，因此，欲得纤维真正的长度需通过显微镜进行测量。

6.3.2.3　纤维形态观察

在打浆过程中，由于浆料受到打浆机的机械作用，使纤维的固有形态发生变化，根据打浆方式和处理程度，纤维将受到不同程度的切断、压溃、润胀和细纤维化等变化。纤维形态的这些变化，无疑对成纸性能影响很大，因此，在打浆过程中，借助于显微镜对纤维状况进行观察，对合理地控制生产是十分有益的。

在打浆开始、中间和结束取少量浆料，按纤维形态的观察的方法制片，用普通光学显微镜进行观察，将纤维形态的变化记录下来，并绘图表示变化状况。

6.4　纸页的抄造实验

纸页抄造是检查浆料物理性能的必要准备。通过纸页成型器，将一定浓度的浆料在减压情况下于铜网上成型，经压榨和干燥得到纸页。然后，将纸页经恒温恒湿处理后进行物理性能检验，从而对浆料的质量情况作出评价。

实验室用作纸页抄造的设备型式很多，抄造过程不尽一致，为了使抄纸能得到可比性的结果，ISO 暂提出两种方法作为标准方法，一种称为常规成型法；另一种称为快速凯塞(Köthen) 成型法。并推荐与快速凯塞成型法配套的打浆设备用 Jokro 磨；与常规成型法配套的打浆设备用 Valley 打浆机和 PFI 磨。

常规成型法将纸页成型、压榨、干燥作为三个独立的操作单元，程序较繁琐；而快速凯塞成型法则把压榨，真空抽吸和干燥合为一体，程序较简便。下面结合我国的情况，着重介绍快速凯塞法所使用的设备及其操作程序。

6.4.1　纸页成型系统及设备（参见 ISO5269/2—1980）

快速凯塞成型系统主要由纸页成型器、揭纸装置、干燥器及辅助设备组成。

6.4.1.1　纸页成型器

纸页成型器是快速凯塞成型系统的主体。由贮浆室、滤网部、抽吸室和贮水室几部分组成，见图 6-19。

(1) 贮浆室　上部为带有刻度的透明圆筒，内径为 (200±0.5) mm，容积 12 L。围绕贮浆室下部的圆周上有两排孔径为 1.5 mm 的小孔，每排有 40 个，两排之间的距离为 7 mm。上排小孔为倾斜钻孔，与圆筒中心成 30°角，下排小孔为水平钻孔。

贮浆室能从成型网处掀起，便于取放成型网。

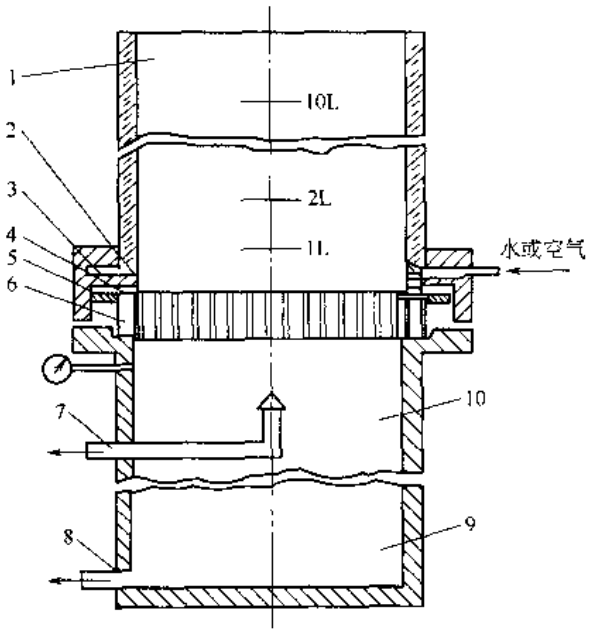


图 6-19 凯塞纸页成型器

1—贮浆室；2—排孔；3—环形室；4—成型网；5 支承网；6—支承板；7—向吸管；8—排水管；9—贮水室；10 抽吸室（真空室）

（2）滤网部 由纸页成型网和支撑网（里网）组成。成型网由镍丝捻织而成，直径 200 mm，有效面积 0.031 m^2，经线数 60 根/cm，纬线数 55 根/cm，线径 0.060～0.065 mm。里网由磷青铜单线平织而成。

经线数 8 根/cm，纬线数 7 根/cm，线径 0.35 mm。

（3）抽吸室 为一容积不小于 10 L 的圆筒容器。其底部有一个排水口，由阀门控制，中心有一个抽吸管，与真空泵相连，以形成抄纸时所要求的真空度。抽吸管下部安置一个调节阀门，以控制抄纸时的真空度不超过 27 kPa（约 205 mmHg）。

（4）贮水室 位于纸页成型器的下部，用于贮存通过干燥器后的冷却水，其顶部设有一个溢流管，以排除多余冷却水。下部有一管路与真空泵相连，抄纸时，可由真空泵将贮水室的水送贮浆室作稀释浆料用。

6.4.1.2 揭纸装置

由伏辊、载纸板和盖纸组成。

（1）伏辊 直径为 120～130 mm，长 240～260 mm，重（3.0±0.2）kg，外面套有约 20 mm 厚的毛布。

（2）载纸板 用定量 200 g/m^2 的漂白浆挂面标准卡片纸，裁为直径为 240 mm 的圆片（亦有用细纹白的确良布，其上覆以造纸毛毯代替载纸板揭纸的）。

（3）盖纸 用定量为（65±5）g/m^2 施胶良好并经压光的书写纸，裁成直径为 250 mm 的圆片（亦有用细纹白的确良布代替盖纸的）。

6.4.1.3 干燥器

用以干燥湿纸页。由加热室、支承网、真空室和冷却器组成，见图 6-20。

（1）加热室 下部镶有厚 1～2 mm、具有高弹性的耐热橡胶膜，当水温为（93±4）℃的热水充满加热室时，橡胶膜即接触湿纸页而进行热交换，使湿纸页中的水分蒸发而干燥。

（2）支承网 用于放置欲烘干的湿纸页。其上有两层磷青铜网，网下为支撑板。上网经线 32 根/cm，纬线 24 根/cm，线径 0.16～0.17 mm；下网经线 8 根/cm，纬线 7 根/cm，线径 0.25 mm；支撑板厚度 2 mm，孔径 3～4 mm，孔距 5 mm。

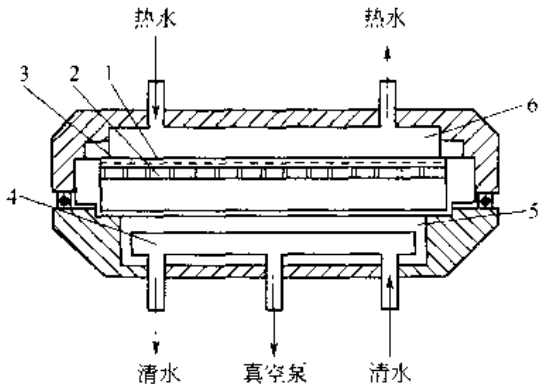


图 6-20 干燥器

1—胶垫；2—支承网；3—成型网；4—冷却器；5—真空器；6—加热室

（3）真空室 位于支承网下边。在其底部有通道与真空泵相连，可形成 96 kPa（约

730 mmHg）真空度，以加速纸页水分的蒸发。

（4）冷却器　位于真空室内。向内连续通以冷水，使湿纸中蒸发之水汽冷凝成水，由真空泵抽出干燥器。

6.4.1.4　辅助设备

① 真空泵。为三级离心泵，由 1.1 kW 电机带动，转数 1400 r/min。该真空泵具有多种功能，兼有纸页成型器贮浆室的送水和鼓气、抽吸室的抽气、干燥器真空室的抽真空等作用。

② 热水加热器。内装 1 kW 的热管，可提供 97℃的热水供纸页干燥用，温度用触点温度计控制。

③ 热水泵（齿轮泵）。将加热器中的热水送至干燥器以加热湿纸页，然后再返回加热器，周而复始，循环进行。

④ 为了操作和制造方便，现多数干燥器已改为用导热油或电热片加热方式。加热功率为 1 kW，不用热水泵，并采用可控硅控制温度。

6.4.2　手抄纸页程序

6.4.2.1　浆料的准备

浆料的准备应根据具体情况分别处理。

① 凡取自实验室或工厂已打浆的液体浆即可调浓抄纸。

② 干浆板或液体原浆，需疏解，打浆后调浓抄纸。

③ 进口磨木浆作抄纸试验时，仍需疏解打浆，直至要求的打浆度后，调浓抄纸。

浆料离解后，冲稀至 0.2%～0.5%的浓度（对易于絮聚的浆料要冲稀至 0.2%～0.3%的浓度，倒入附有搅拌的容器内备抄纸之用。

6.4.2.2　操作程序

（1）准备

① 检查设备，并使各部件处于抄纸工作位置。

② 向加热器注水，接通电源，使水温升至约 97 ℃。若为直接加热式，应先打开加热器并设定干燥温度即可预热。

③ 抄纸定量视目的不同而异，一般定量应与试验对象的规格定量相同，当测定纸浆强度时，可抄 60 g/m^2 左右的纸页（根据调后的浆浓度及定量要求计算每张纸页需取液体的体积）。

（2）抄纸

① 打开贮浆室，置成型网于支撑网上，然后扣紧贮浆室。

② 关闭抽吸室排水管，往贮浆筒加水，至约 4 L 时，将已准备好的浆料倒入，继续加水至总体积为 7 L。

③ 用泵向贮浆室吹气 5 s，以搅拌浆料（或根据设备不同用匀浆器上下搅动 5 次）。

④ 搅拌结束，静置 5 s 后，打开连接抽吸室的阀门，用真空泵抽水。

⑤ 待纸浆悬浮液中的水抽滤完后，再继续用真空泵抽吸 10 s。然后关上真空泵，解除抽吸室的真空，打开贮浆室进行揭纸。

（3）揭纸

① 于湿纸页上放置一片载纸板（亦可放一块细纹白布和一块毛毯），用伏辊在不附加任何外界压力下往复滚动 2 s。

② 浆湿纸页和载纸板连同成型网一起取下，使之稍微倾斜，将其边缘对准一个水平的垫板轻击，使载有湿纸页的载纸板移到垫板上去（或经白的确良布和毛毯脱水后直接揭下湿纸页）。

（4）干燥

① 拔出干燥器的气孔塞，打开干燥器，将湿纸页连同载纸板放在支撑网上，在湿纸页上盖上一张盖纸（亦可盖一块细纹白的确良布），盖好干燥器。

② 塞好气孔塞，打开热水阀门，向干燥器通热水，若为直热式就可直接干燥，同时用真空泵抽气，待真空度达到 96 kPa（约 730 mmHg）时开始，约干燥 5～7 min 后关闭真空泵，打开气孔塞，将纸页取出，去掉载纸板和盖纸即得纸页。

6.4.3 手抄纸页的切裁及处理

手抄纸页在进行物理性能检验之前需按测试仪器所要求的规格进行切裁，并将纸样进行恒温恒湿处理。

6.4.3.1 手抄纸页的切裁

选择 5 张均匀的纸页，按图 6-21 所示切成一定规格的纸样，供做物理性能测定。

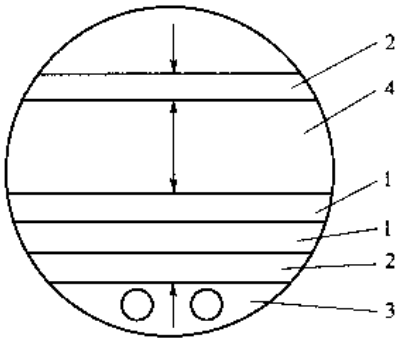


图 6-21 纸页切裁图

1—供测裂断长；2—供测耐折度；3—供测耐破度；4—供测撕裂度

6.4.3.2 纸样的处理

按国家规定的标准条件进行恒温恒湿处理。

6.4.4 多层纸和纸板的实验室抄造

按要求先确定多层纸或纸板的层数及各层的配料和定量，然后分别准备各层浆料并冲稀至一定浓度。按底层、里层、面层顺序在纸页成型器上抄造各层之湿纸页，并按顺序将纸页叠合在一起，每加一层，用伏辊在不加任何外力的情况下按垂直方向交叉滚压 2 s（注意，勿使湿纸层间有气体，否则，纸页干燥时易脱层），待完成各层叠合后即得多层纸或纸板之初形。然后，在其上下两边、面各放细纹白的确良布和毛布各一块，夹持于压榨板间于压榨机上进行脱水，在压力（400±10）kPa［(4±0.1) kg/cm²］下保持 5 min±15 s。解除压力，取出试样，在烘纸器上烘干即得多层板或纸板。

第 7 章　纸和纸板的外观纸病与检查

7.1　外观纸病检查的意义

外观质量是纸和纸板的主要质量指标之一，它是通过检验者的感官，可以不用仪器就能检测出的纸病。有些外观纸病在一些先进国家已开始借助仪器来检测原属外观检查项目，但目前大多数国家尚未用仪器来检测，所以本书仍归为外观检查范围之中。

纸和纸板是纤维材料加辅助材料又经过繁多的工序处理抄造而成的，其中纤维材料、辅助材料、工艺流程、设备状态等均可引起外观纸病的出现，影响其外观质量。纸和纸板的外观质量不仅直接影响成品的使用，而且影响到纸或纸板的其他物理性能指标，甚至还决定成品损耗情况。如纸页的匀度不好会影响印刷油墨的透印，使耐折度、抗张强度下降，在胶版印刷中由于吸湿产生形变，使印刷套色不准，严重时则会成废品。又如尘埃，特别是黑色尘埃，有时会在印刷中产生文字、数字的差错等。硬质块由于质硬，且凸出纸面，在印刷时会轧坏印版，书写时有硬质块处易被笔尖勾起，影响书写。包装时该处也容易破裂。由以上例子中可以看出，加强纸张外观纸病的检查是一项很重要的工作。

7.2　外观纸病检查的方法

目前对外观纸病检查主要采用下列几种方法。

(1) 迎光（透光）检查　将纸张迎着光源照看光线透过纸页而呈现明暗不同的现象。检查时，视线与光源应在同一水平上，但方向相反，这种检查方法主要用于检查纸张的纤维组织均匀程度（匀度）等。

(2) 反射光平视检查　此法是将纸张平铺在桌子上，在室内普通的光线直接照射下，用肉眼距离纸面约 33 cm 左右处检查纸病。检查时，目光正对纸面平看。这种检查方法主要用于检查透光点、折子、皱纹、纤维束、裂口、切边不整齐、纤维刺、疙瘩、砂子、孔眼及脏点等。

(3) 反射光斜视检查　有些纸张如有光泽或无光泽条痕、毛毯印等，用平视检查法不易发现，必须用斜视法检查。将纸置于斜面上或用两手把纸的一边提高一些，借助反射光从不同的角度斜看或对光斜看。如检查纸面是否起毛，先用手摩擦纸面，把纸的一面提高凑近眼睛对光斜看，如果纸面起毛，就可以看见纸面上竖立许多细小纤维。

(4) 眼看手摸检查　此法是靠感官接触反应的，主要是用于检查那些单凭肉眼观察不易发现，还必须用手摸才能感觉出来的纸病。如浆疙瘩、硬质块（包括砂子、木屑等），除先用眼看外，还必须用手摸，视其有无凸出纸面，并借助触觉器官判断。

7.3　外观纸病检查的项目

外观纸病繁多，如透光、折子、皱纹、尘埃、斑点、孔眼等，它们对纸的使用性能影响很大，现将一些常见外观纸病的特征、对使用的影响、一般检测方法及检测标准简述如下。

7.3.1　透光、透光点、透明点、半透明点、云彩花、压花、毛布花、透帘

(1) 特征　纸在迎光照射时，各部分的透光程度不同，有些部位纤维云集，透光观察时

较阴暗，有些部位纤维稀疏，透光观察则较透明。

（2）对使用的影响　印刷时，印在纸面上的颜色深浅不一致，产生透印、断墨、断线；在书写时，薄的地方墨水会渗透纸页，稍一用力，就会划破纸页；影响纸页物理强度的均匀性，造成包装纸包装物品时容易破损。

（3）检验方法　检验是采取迎光肉眼观测方法。

（4）检验标准　检验标准是按不同产品的质量要求，与用户协商，共同制定各种实物纸样标准。

7.3.2　折子、死折子、活折子、压光折子、筋道、油筋

（1）特征　折子是指纸页重叠或折叠过的条痕，在张力作用下能够伸开（但纸面仍有折痕）的折子叫活折子，反之叫死折子。

（2）对使用的影响　有死折子的纸张不能印刷，严重的死折子会轧坏印版，另外还影响书写或其他用途。有折子的纸样，纤维受到破坏，影响纸张强度。

（3）检验方法　借反射光用肉眼观测。

（4）检验标准　不许有死折子和影响使用的活折子。

7.3.3　皱纹、泡泡纱、鼓泡、起皱、油边

（1）特征　皱纹指纸面有凸凹不平和曲皱的现象。

（2）对使用的影响　由于凹凸不平，印刷时通过胶辊后造成折子。墨迹不清，套印不准，或影响自动续纸器正常工作，书写时影响字形美观。

（3）检验方法　借反射光线用肉眼观察。

（4）检验标准　皱纹要根据皱纹深度和粗细程度加以区别对待。一般长直形皱纹深度大，纹粗，对使用影响大，不应有；深度浅、纹细的皱纹，对一般印刷纸、书写纸、包装纸来说，允许有少量存在；泡泡纱、鼓泡起皱面积都很大，分布面广，对使用和外观影响都比较大，不允许存在。同时，各种纸由于其使用不同，可与用户协商订立标准。

7.3.4　尘埃、脏点

（1）特征　尘埃、脏点指纸面上用肉眼可见，并与纸面颜色有显著区别的细小脏点杂质。

（2）对使用的影响　尘埃多的纸用来书写会使数字、文字出差错；印图画、人像等影响画面色泽美观或造成人像脸上有麻点；印文件易发生标点符号错误等。

（3）检验方法

① 在测定检查尘埃时，可按 GB1541 -1989 规定的测试方法进行。

② 用日光灯检查台检查时，检验人员的肉眼与试样间距为 33 cm 左右。

③ 双面使用的纸，如胶版纸、凸版纸、书写纸等，应测定两面的尘埃个数，且反面的尘埃透过正面且色泽明显者，也应计算。

④ 大尘埃，以平版纸 5 m（1092 mm×787 mm 试样 6 张）测定的平均值折为个/m^2，如为小数不足一个者，应按 1 个/m^2计。

⑤ 小于 0.5 mm^2或 0.5 mm^2的密集小尘埃，虽然达不到尘埃起点规格标准，但影响纸面外观洁净度，可以作外观纸病要求处理。大于 4 mm^2的尘埃，算为脏点，可按大尘埃标准予以控制。

（4）检验标准　以各种纸张产品标准为检验依据，具体见产品标准规定。

7.3.5 斑点（汽斑、色斑、松香点、树脂点、玻璃花水点）

（1）特征　斑点是指纸页上存在的与纸面的颜色不同，而又色泽明暗和反光不一致的点子。

（2）对使用的影响　纸张上有斑点的地方，印刷时油墨不易吸收，吸墨性差，使印出的字迹或颜色与纸页其他部分不一致，书写时墨水写不上或与其他部分墨水颜色深浅不一。

（3）检验方法　借反射光用肉眼观察（平看）。

（4）检验标准

视产品质量要求而有所差别，高级印刷纸如铜版纸、胶版纸等不允许存在，一般印刷纸如新闻纸、一般凸版纸等，可以与用户协商订立控制标准。

7.3.6 硬质块

（1）特征　硬质块指纸面上存在的质地坚硬，高出纸面的块状物质或粗枝状物质，如木屑、木节、金属块、草节、纤维束、线结、浆疙瘩等。

（2）对使用的影响　硬质块对印刷用纸危害很大，它在印刷中会轧坏胶辊或印版，使印的字画不清，书写时有硬质块易被笔尖钩起，影响书写或写不成字，包装时该处强度低而引起破裂。

（3）检查方法　借反射光用肉眼观测，并用手摸检查。

（4）检验标准　硬质块影响使用，应予从严控制，不允许存在。

7.3.7 孔眼、窟窿

（1）特征　孔眼、窟窿指纸页在光线照射下用肉眼可见到完全穿透而没有纤维的洞眼，一般小者称孔眼，大者称窟窿。有的洞眼小如针眼尖，又称针眼。

（2）对使用的影响　有洞眼的纸张基本不能印刷，印刷时会造成漏字、糊版，书写时易被笔尖在洞眼处钩成大洞。洞眼大者称窟窿，危害更大，既不能印刷也不能书写，用来包装也会造成包装物漏掉，影响防潮性能，如防潮纸、包装纸、卷烟纸等均不能有孔眼。

（3）检验方法　借反射光用肉眼观测。

（4）检验标准　按各种纸张产品标准规定要求，一般不许有。

7.3.8 有光泽、无光泽条痕

（1）特征　条痕是纸页在光线照射下与纸面光泽或颜色不同的条形痕迹。有时平看不易发现，必须斜视方能见到。

（2）对使用的影响　对凸版印刷书籍、杂志影响不大，但条痕在多色套印时，由于吸收性不均匀而使图画色彩深浅明暗不一；有的无光泽条痕有起毛现象，则易掉毛糊版，使图案发花，模糊不清；异色条痕则使印出的字迹与其他部位不同或看不清；多色套印时严重影响质量而造成废品。

（3）检验方法　借反射光用肉眼观察或用斜看法检查。

（4）检验标准　按各种纸张产品标准规定要求，或与用户商订控制标准。

7.3.9 裂口、破边、裂缝

（1）特征　裂口是指纸页中部或边缘出现的裂缝和破口。

（2）对使用的影响　纸页中部的裂缝和破口在印刷时该处会造成严重漏字、糊版，还会在裂缝破口处周围造成皱折重叠起来，严重时会在该处撕碎，扩大裂缝破口面积，破坏印版。用来书写，则该处易被笔尖钩起撕碎，或被迫避开裂缝破口处，使书写不成行，无法连续，因此无论是书写，印刷都不能用。有时可视裂缝和破口处位置作其他小裁纸用，影响了

使用面积。

(3) 检验方法　借反射光用肉眼观测。

(4) 检验标准　各种纸张均不许有裂口存在．平板纸边裂口宽度在允许尺寸误差之内，可允许少量存在。

7.3.10　切边不整齐、不洁净

(1) 特征　凡纸页切整后不能成平行线或矩形的均叫不整齐；凡纸页切整后，有毛边、锯齿形边、残缺边、脏污边等均叫不洁净。

(2) 对使用影响　切边不齐、不洁净，影响纸的外观，若再切去不整齐、不洁净部分的纸边．纸的尺寸就不合标准规定，影响使用面积。边上有毛的纸在胶版印刷时，纸毛会掉到胶辊上，使印刷图案发花不洁净；在凸版印刷时，纸毛会堵塞印版空隙，而使印的字迹模糊不清；纸毛掉落粘在墨辊上，会使印的字和画面有小白点，严重影响印刷质量。

(3) 检验方法　切边是否整齐、洁净用肉眼观测，缺口深度和纸边参差不齐的程度用尺检量。

(4) 检验标准

① 平版纸品必须四边切边，切边应洁净，不许有粘染油污、铁锈、残缺、带毛及锯齿形等现象。

② 切后的成品，纸与纸的各边应在同一直线上，其相差距离最大不得超过各种纸张标准规定的偏斜度指标。

7.3.11　毛毯痕

(1) 特征　毛毯痕指毛毯的经纬线在纸上的印痕。

(2) 对使用的影响　纸页上有毛毯经纬印痕，不管是用来印刷或彩色套印、书写，都会影响成品的美观，印痕严重的纸张，用来彩色套印会造成沿印痕色泽深浅不一。

(3) 检验方法　借反射光用肉眼观测。

(4) 检验标准　高级印刷纸不允许有毛毯痕存在；一般印刷书写用纸可通过物理性能指标如紧度、平滑度、正反两面差等加以控制，或与用户订立控制纸样标准，包装用纸一般不强求。

7.3.12　色调不一致

(1) 特征　色调不一致是指同批产品、同令纸中白度或颜色不一致。

(2) 对使用影响　色调不一致的纸张用来印刷书籍时，一本书的纸白度或颜色不一样，影响书籍的美观和印刷品的质量。

(3) 检验方法　借反射光用肉眼观察。

(4) 检验标准　可与用户协商共同制定实物纸样标准予以控制。

7.4　外观纸病与产品等级的关系

各种纸张的种类不同，用途不同，所以外观要求亦各有所异．划分产品等级的原则，一般是由工厂、用户双方协商．制定出外观实物标准纸样．以此对比检查。纸页上基本无外观纸病者可列为一等品；有轻微纸病，但不影响印刷或使用要求者可列为二等品；但对使用危害大的如破洞、硬质块、严重折子等则不允许存在。

第 8 章　纸和纸板性能的检测

纸和纸板的性能通常分为物理性能、光学性能、印刷性能、电气性能、化学性能等五大类。物理性能是满足其使用的重要依据，包括定量、水分、厚度、紧度、透气度、平滑度、抗张强度、耐破度、撕裂度、耐折度、挺度、环压强度、戳穿强度等；光学性能是指研究光线投射到纸面后被反射、折射、投射和吸收的情况，也属于物理性能的范畴，它包括白度、透明度、不透明度、光泽度、光散射系数、光吸收系数等；印刷性能是纸和纸板适于印刷作业的各种性能的总称，通常称之为“纸的适应性”，它要求纸张具有良好的吸墨性、平滑度，一定的表面结合强度（拉毛速度）、不透明度、白度等；化学性能对纸和纸板的物理性能、印刷性能、光学性能、电气性能均有较大的影响，它是指纸和纸板的化学组成（纤维素、半纤维素、木素、树脂等），水分、灰分的含量，各种化学添加剂的含量，铜价、黏度、pH 值等性能；电气性能主要是指介电常数、介电强度、介电损耗等。

为了保证产品的质量，给用户提供合格的产品，除了生产上按时对产品进行取样检查外，在交付使用前，用户也要对整批产品进行抽样检查。在实际检测时，根据其用途不同，检查其中所要求的某些指标。本章分别对取样原则、试样的处理要求及常用检测方法分别予以阐述。

8.1　纸和纸板试样的采取

采样的原则是取样尽量少，要有代表性。

8.1.1　定义

（1）批　品种相同，特性相同的纸或纸板的集合体。批的包装单位是根据产品标准所规定的。

（2）样品　一张按规定大小切取的矩形纸或纸板，此矩形取自整张纸样或产品，整张纸样又取自所选择的包装单位。

（3）平均试样　集中所有样品即为平均试样。

（4）试样　用作按规定的检验方法进行测定的一定量的纸或纸板试样，该试样取自样品，有时也可以是试样本身或几个样品。

（5）随机取样　所用的取样方法要让总体的每一部分有相同的被选取的机会。

8.1.2　原理

从一批纸和纸板中选出若干产品包装单位，并从中抽取若干整张纸样，然后将所选的纸样再细分并混合，以提供符合各种试验要求的试样。

8.1.3　取样步骤

按表 8 1 选择取样用的包装单位，包装单位应该是无损伤并有完整的包装。

表 8-1　选取包装单位数

整批中的包装单位数	选取包装单位数	取样方法	整批中的包装单位数	选取包装单位数	取样方法
1～5	全取	—	100～399	$n^{①}/20$	随机
6～99	5	随机	100 以上	20	随机

① 计算取样的包装单位数时，余数小于 20 者忽略不计。

8.1.3.1 整张样品的选取

从所选取的包装单位中取整张样品，其方法如下。

(1) 平板纸的取样 按所选取的包装单位的总张数抽取样品，其数如表 8-2 所示。

表 8-2 选取张数

整批材料张数	最少取样张数	整批材料张数	最少取样张数
1000 以下	10	5000 以上	20
1001～5000	15		

(2) 卷筒纸的取样 从卷筒外部去掉全部受损伤的纸层，在未损伤的部分再去掉三层(定量不超过 225 g/m^2) 或一层 (定量超过 225 g/m^2)。沿卷筒的全幅用刀切一刀，其深度要能满足取样所要的张数，让切取的纸样与纸卷分离。从每叠切取的纸样上，随机采取相同张数的纸样，取样方法如表 8-2 所示。整批材料的张数即相当于全部卷筒所能切出的相应大小的总张数。

(3) 盘纸的取样 去掉卷盘外部带有破损、皱纹或其他外观纸病的纸幅，切取长 5～10 m 的纸条，按表 8-2 所示，从总的纸条中随机采取所需的试样。

8.1.3.2 抽样的选择和切取

(1) 平板纸或纸板 从每整张样品上各切取一个样品，取样部位各不相同。

(2) 卷筒纸或纸板 从每整张样品上切取一个样品，样品为卷筒的全幅，宽为 400 mm。

按表 8-2 采取的整张样品就是平均试样，平均试样的张数要足以满足采取试样的需要。

8.1.4 附加要求

① 样品需要保持平整，不皱不折，避免日光直照，防止湿度波动以及其他有害影响。手摸样品要留心，手摸会影响纸样的化学、物理、光学、纸表面及其他特性。

② 每张试样应做上标记，标记要清楚。应准确地标明纸的纵、横向和正反面。

③ 在取样或试验时，如出现意外，必须重新取样。新样品应该按上面所述的方法采取。除非另有说明，试样可在同一包装单位中采取。

8.1.5 取样报告

取样报告应说明以下几点：取样人姓名、取样日期、取样地点；所取样品的品名、纸号、定量和生产日期；生产单位的名称、地址；使用单位的名称、地址；批的状况、批中单位数、选取包装单位数及编号；从每个包装单位中采样的张数；来自取样方面的任何偏差。

8.2 纸浆、纸和纸板的温湿处理

构成纸浆、纸和纸板的纤维材料具有亲水性，因此，周围环境温、湿度的变化，必然要引起纸页水分含量的变化，而纸页水分含量的变化会使纤维间的结合状况发生变化，从而使纸张的技术性能受到影响。因此，纸样在进行检测之前，必须在一定的相对湿度和温度下进行处理，使水分达到平衡后再进行检测，这样才能得到准确、可比的结果。

8.2.1 定义

(1) 相对湿度 在相同的温度与气压下，大气的实际水蒸气含量与大气的饱和水蒸气含量之百分比。

(2) 温湿处理 使试样与规定的温度、相对湿度的大气之间的水分含量达到平衡的过

程。当前后相隔 1 h 以上的两次试样称重不大于所规定的量时，就认为达到平衡。

注：称重间隔时间取决于试样的定量。对前后称重之间的吻合程度的要求应考虑指定实验室的循环特性，水分确实达到平衡可认为纸处在一稳定的物理状态下。但在特殊的情况下，试样温湿处理时间可能会延长，直至达到要求的平衡条件。

8.2.2 原理

试样暴露在规定的恒温恒湿大气中，当其水分含量进入到可重复状态时，该试样与这个大气即达到平衡。

8.2.3 标准大气

试验纸浆、纸和纸板的标准大气应是（23±1）℃、50%±2%RH，热带国家可以使用（27±1）℃、65%±2%RH。相对湿度的允许偏离为±4%，偏离时间在每 15 min 里不能多于 1 min。

8.2.4 试验大气的控制

8.2.4.1 温湿度控制系统

控制设备应良好运转，确保室内空气均匀地循环。空气应以足够的速率在室内流动，大约每 5 min 完全换空气一次。全部冷却、加热、增湿、降湿应在室外进行。温湿度由室内或风道口处的感应元件控制。气流必须均匀地从顶部微孔进入，由地板上抽回，使室内的温度被精确地控制在一个波动很小的水平上。

（1）温度波动 当空调正常运行时，在室内任何一点的温度最大值与最小值之差在 24 h 内任何一个 30 min 里不大于 1.0 ℃，24 h 内任何两个单独的 30 min 间，温度平均值之差不能超过 0.5 ℃。在室内任意两点间的温度之差在任何时刻都不能超过 0.5 ℃。

（2）相对湿度波动 当空调正常运行时，在室内任何一点的相对湿度最大值与最小值之差在 24 h 内任何一个 30 min 里不大于 2%RH，24 h 内任何两个单独的 30 min 间，相对湿度平均值之差不能超过 1%RH。在室内任意两点间的相对湿度之差在任何时刻都不能超过 2%。

（3）通风式干湿球湿度计 温度计分度值为 0.2 ℃，读准至 0.1 ℃，通风风速为（4±1）m/s。湿度计中湿球温度计的水银球应用脱脂纱布包裹，注意保持纱布清洁，并要定期更换，注水使其保持饱和水分。将湿度计悬挂在室内任意地方，首先检查湿球所包的纱布是否湿润，然后开动湿度计通风机，2 min 后，读取湿度计上的干、湿球上的温度数值，并详细记录，然后通过相对湿度表查出测量时的大气相对湿度。

8.2.4.2 温湿度处理的步骤

（1）样品的预处理 试样在进行温湿度处理时，其原始湿度状况对纸张的性能指标有一定的影响。因为试样在某一湿度状态向标准湿度状态平衡时，由高湿状态过渡到标准湿度状态，其水分含量总是比由低湿状态吸湿过渡到标准湿度状态时要高。这种“滞后现象”所引起的水分含量的变化必然对纸页的技术性能产生一定的影响。为了消除“滞后现象”对纸页性能的影响，一般要求处理纸样从低湿状态过渡到标准湿度状态。因此，试样在处理之前应在相对湿度 10%～35%RH、不高于 40 ℃ 的大气中预处理 24 h。如果预知温湿处理后的平衡水分含量相当于由吸湿过程达到平衡时的水分含量，则这个预处理可以省去。

（2）温湿处理 将切好的试样挂起来，使恒温恒湿的气流自由接触试样各个面，直到其水分含量与大气中的水蒸气达到平衡状态。在间隔 1 h 前后两次称重不大于总质量的 0.25% 时，就认为达到了平衡。高定量纸张应适当延长两次称重相隔的时间，其二次称重之差的吻

合程度应考虑到实验室循环特性的影响。

注：具有良好循环条件的实验室，纸的温湿处理通常 4 h 已足够，对于定量较高的纸一般要 5~8 h，高定量的纸板和经特殊处理的材料，温湿处理时间要 48 h 或更长。

8.3 纸和纸板正反面的测定法

纸张分正、反两个表面。贴铜网的一面为反面，也称网面；接触毛毯的一面为正面，亦称毛毯面。纸张的反面因有网痕，加之细小纤维流失率大，因面使纸面较粗糙且疏松，正面相对较紧密。纸张两面结构组成的差异，使纸张的一些性能如平滑度、白度、施胶度等因纸张正、反面而呈现差别。这种差别，称为纸张的两面性。纸张的一些性能检验，习惯上正、反面都做，若只检验一面，必须说明检验的是哪一面。因此，在检验之前应先鉴别纸的正反面。

纸张正反面的鉴别方法如下。

(1) 直观法　折叠一张试片，观察一面的相对平滑性，从造纸网的菱形压痕往往可以认出网面。拿时水平放正，使入射光与纸面成 45°角，视线也与纸面成 45°角，观察纸面的网痕。也可在显微镜下观察纸面，有助于识别网面。

(2) 湿润法　用水或稀氢氧化钠溶液浸渍纸面，将多余液排掉，放置几分钟，观察两面，如有清晰的网印即为反面。

(3) 撕裂法　一手拿试片，使纵向与视线平行，与试片表面成水平，用另一手将纸向上拉，这样它首先在纵向上撕。然后将撕纸的方向逐渐地转向横向，向纸的外边撕去。翻过纸面，这样另一面向上，仍按上法撕纸，比较两条撕裂线上的纸毛，一条线上的比另一条上要明显。特别是纵向、转向、横向的曲线处，纸毛明显的为网面，当网面向上时，纸的毛边更甚。

三种鉴别的方法可以选用一种以上进行鉴别。

8.4 纸和纸板纵横向的测定法

纸和纸板经造纸机成型后具有一定的方向性。通常把纸张分为纵横两个方向：与造纸机运行平行的方向为纵向；垂直于造纸机运行的方向为横向。纸张的许多性能因纵、横向的不同而有差异，如抗张强度和耐折度，其纵向大于横向，撕裂度则横向大于纵向。很多纸张在使用时要求纵、横向强度尽量接近一致，但有些纸则要求纵向强度大。因此，在测定纸张的性能时，一定要区别纵、横向。

未经起皱处理（含弹性处理）的纸的纵、横向按下述方法之一测定。

(1) 纸条弯曲法　与原试样的边平行地取两条相互垂直的长 200 mm，宽 15 mm 的纸条。将其重叠，用手指捏住一端，使保持水平状态，另一端自由下垂。如两个纸条分开，则下面的纸条弯曲大，为纸的横向；若两个纸条重合，即上面的纸条压在下面的纸条上，两个纸条不分开，则上面的纸条为横向。

(2) 纸页卷曲法　与原试样的边平行地切取 50 mm×50 mm 见方或直径为 50 mm 的试片，并标注出相当于原试样的边的方向，然后将试片漂浮在水面上，试片卷曲时，与卷曲轴平行的方向为纸的纵向。

(3) 抗张强度鉴别法　按照纸条的强度分辨方向，与原试样边平行地切取两条相互垂直的长 250 mm，宽 15 mm 的纸条，测定其抗张强度，一般情况下抗张强度大的为纵向。如测

定试片的耐破度以分辨方向时，与破裂主线成直角的方向为纵向。

(4) 纤维定向鉴别法　根据纸表面的纤维排列方向，特别是网面上的大多数纤维，是沿纵向排列的进行鉴别。观察时，纸平放，入射光与纸面成约 45°角，视线也与纸面成 45°角下观察纸表面纤维的排列方向，在显微镜下观察纸面也有助于识别纤维排列方向。

起皱处理（含弹性处理）的纸的纵、横向的测定：与皱纹平行的方向为纸的横向。

8.5　纸和纸板定量的测定法

定量是纸和纸板的一项重要指标，定量的大小与纸板的许多性能都有着直接关系。但为了节约原料，增加单位使用面积，在保证使用性能的前提下，应尽量降低纸张的定量。

8.5.1　定义

纸或纸板每平方米的质量，以 g/m^2 表示。

8.5.2　原理

测定试样的面积及它的质量，计算它每平方米的的质量。

8.5.3　仪器

(1) 切样设备　实验用切纸刀或专用裁样器，裁出试样的面积与规定面积相比，要求每 100 次中至少有 95 次的误差范围在±1%以内。要经常校核设备［见 8.5.4］。如已达到精度，用在校核试验中得到的平均面积计算定量。如发现试样裁切精度未达到规定，应分别测定每一个试样的面积计算定量。

(2) 天平　试样重 5 g 以下的用精度 0.001 g 天平；试样重 5 g 以上的用 0.01 g 天平；试样重 50 g 以上的用 0.1 g 天平。称重时应防止气流对称重装置的影响。

8.5.4　仪器的校准

(1) 切样设备的校核　裁切面积应经常校核，切 20 个试样，并计算它们的面积应达到在 (8.5.3) 中说明的精度，当各个面积的标准偏差小于平均面积的 0.5%时，这个平均面积可用于以后试验的定量计算上，如标准偏差超过这个范围，每个试样的面积应单个地测定。

(2) 天平的校核　天平应经常用精确标准砝码进行称量加以校核，列出校正表。经计量局校核的可以在有效检定周期内使用。

8.5.5　实验步骤

① 按照标准方法采样，采样的数量应不少于 5 个，它们的总面积应至少够 20 个试样。

② 按照标准方法进行温湿度处理，若在其他温湿度条件下测定，报告结果应说明试样在称重时的条件。

③ 沿纸幅纵向折叠成 1 层、5 层或 10 层，然后沿横向均匀切取 0.01 m^2（半径为 56.4 mm 的圆片或 100 mm×100 mm）的试样至少 4 叠，精度为 0.1 mm，若同时测横幅定量偏差，则应尽量多取一些。若有必要亦可切取 0.05 m^2 的试样，精度为 0.5 mm。如切样设备不能满足精度要求，则应测定每一个试样的尺寸计算出测量面积。分别称取每一叠试样的质量，按以上步骤至少从 5 张纸样上，共切出 20 叠试样。

④ 宽度在 100 mm 以下的盘纸应按卷盘全宽切取 5 条长 300 mm 的纸条，一并称量，应测量所称量纸条的长边及短边，准确至长边 0.5 mm，短边为 0.1 mm，然后计算面积。

8.5.6　结果计算

试样的定量以每平方米的质量（g）表示，如下式所示

$$G=\frac{M}{A}=\frac{M}{a\times n}$$

式中 M——试样叠的质量，g；

A——试样叠的面积，m^2；

a——每一张试样的面积，m^2；

n——每一叠试样的层数。

纸幅定量偏差，以%或g/m^2表示偏差，按下列各式计算：

$$S_1=\frac{G_{max}-G_{min}}{\bar{G}}\times 100\%$$

$$或\ S_2=G_{max}-G_{min}$$

$$或\ CV=\frac{S}{\bar{G}}$$

式中 G_{max}——试样定量的最大值，g/m^2；

G_{min}——试样定量的最小值，g/m^2；

$\bar{G}$——试样定量的平均值，g/m^2；

S_1——纸幅定量的偏差，%；

S_2——纸幅绝对定量偏差，g/m^2；

S——纸幅各点定量的标准差，%；

CV——纸幅定量的变异系数，%。

8.6 纸和纸板厚度、紧度、松厚度的测定法

厚度能影响纸和纸板的很多性能，它是许多纸如印刷纸、电容器纸、浸渍纸等的一项重要使用条件。因此，要求一批产品各纸张之间的厚度应趋一致，同一张纸不同部位之间的厚度亦应一致，以保证使用效果。

8.6.1 定义

(1) 单层厚度 采用标准实验方法，施加静态负荷测出纸、纸板或其他材料的两面之间的垂直距离。

(2) 层积厚度 采用标准实验方法，施加静态负荷测出几张重叠纸页的厚度后，所计算出单层纸的厚度。

(3) 单层紧度 单位体积纸和纸板的质量，以g/cm^3表示，由定量、单层厚度计算得出。

(4) 层积紧度 单位体积纸和纸板的质量，以g/cm^3表示，由定量、层积厚度计算得出。

8.6.2 原理

在规定的静态负荷下，用一高精密度的厚度测量计测量单张纸页或一叠纸页的厚度，根据实验要求以单层厚度或层积厚度表示。

8.6.3 仪器

(1) 厚度测定仪 有电动和手动两种形式。

(2) 厚度块规 相应为厚度测定仪全量程的10%，30%，50%，70%，90%值，每个块规精确到1 μm。

8.6.4　仪器结构

厚度测定仪的结构如图 8-1 所示，主要包括四部分。

（1）测量机构　由重锤、测量头和量砧组成，规定测量面积为（2±0.05）cm^2，测量压力为（100±10）kPa。

（2）指示机构　为一标准型百分表，用于记录厚度数值。其刻度值的精确度在 0.005 mm 之内。

（3）提升机构　用于升降测量头，以取放试样。

（4）座体　由底座与上述三部分机构连接而构成的仪器整体。

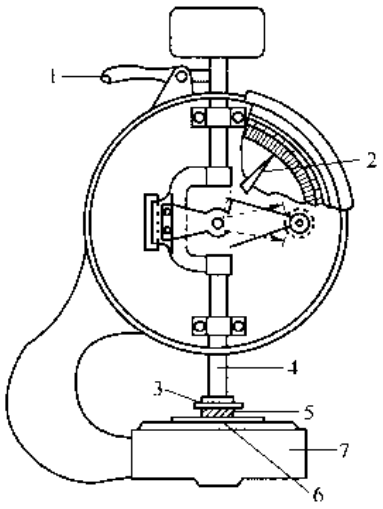


图 8-1　厚度测定仪

1—拨杆；2—指针；3—垂锤；4—测量杆；5—测量头；6—量砧；7　底座

8.6.5　仪器的校准

8.6.5.1　受压测量面的平整度

抬起测量头，使两测量面离开，仔细擦净受压测量面的表面，并对着明亮的光线看缝隙，当从两个相互垂直的方向观察测量面时，该缝隙应是很平的。

8.6.5.2　测量面的平行度

① 取一块厚度块规放入两测量面间并尽量使之接近一侧的边缘，然后将测量面紧靠块规，记录厚度计的读数。

② 将同一块规置于测量面间，尽量使之接近与①正好相对的边缘，然后将测量面紧靠块规，再记录厚度计的读数。

③ 在垂直通过①和②点的直径边缘上重复以上操作步骤。

④ 将其余厚度块规逐一重复以上的操作步骤。

按下式计算测定每一块规时平行度误差

$$\text{平行度误差}=0.5\sqrt{d_1^2+d_2^2}$$

式中　d_1——直径两端测量值间的差数；

d_2——与获得 d_1 值时的直径相垂直的直径两端测量值间的误差。

8.6.5.3　施加于测量面的压力

任何适宜校验施加压力精确度和均匀性的方法都可以使用。

8.6.6　实验步骤

（1）取样　按标准方法进行取样、恒温恒湿处理。

（2）制备试样

① 层积厚度试样。按规定从样品中随机抽取试样，最好切成 200 mm×250 mm 大小，200 mm 的边应顺着纸的纵向（见图 8-2），若不可能，可制备较小的试样，但不能小于 150 mm×150 mm。叠 10 层纸页形成一试样，要确保每一试样纸页层数相同而且所有纸页按同一方向叠起来，各纸页间应互不相关。例如：不允许把纸页折叠起来夹在试样中，形成两页或多页。至少制备四叠试样。

② 单层厚度试样。按规定从样品中随机抽取试样，切成大小不小于 60 mm×60 mm 的试样。但切勿使试样过大，以致在进行测试时，试样悬垂于压砧上影响读数，因此不允许纸板的试样超过 100 mm×100 mm，这种试样的大小通常可满足对纸的测量。

（3）厚度的测定　把厚度计置于无振动的水平面上，把试样放入张开的测量面间。让试样放在受压面上，慢慢地以低于 3 mm/s 的速度小心将另一测量面柔和地移向砧面，从而避

免任何冲击作用。待指示值稳定后立即读出厚度计的读数，一般在 2～5 s 之内，但要在纸被“压陷”下去前读数，测定时要避免人为地对试样或厚度计施加任何压力。

对于层积厚度，测定每一试样上如图 8-2 所示的五个指定点试样的厚度，测定点距离试样某一边是 40～80 mm，然后然后沿两边横跨试样分布测量点。至少完成四个试样的测量。

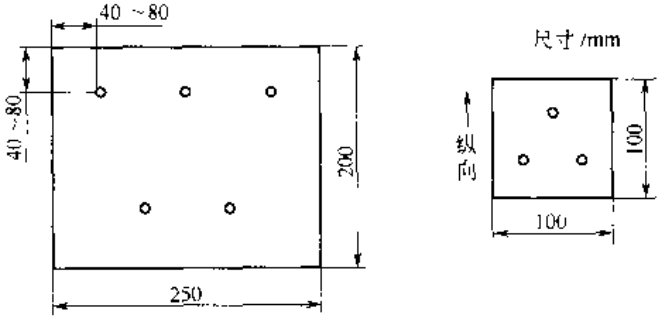


图 8-2　试样上测量点

对单层厚度，每个试样进行一次测量，测量点离试样任何一边不应小于 20 mm。

8.6.7　结果的表示

(1) 层积厚度　计算读数（不小于 20 个）的平均值并除以构成每一试样的纸页数目，所得数值即为单层纸页的层积厚度，以微米表示到三位有效数字。记录层积厚度的最大值和最小值；计算层积厚度的标准偏差；计算 95%置信度时的置信区间。

(2) 单层厚度　计算读数（不小于 20 个）的平均值即得到单层纸页的平均厚度，以微米表示到三位有效数字。记录单层厚度的最大值和最小值；计算单层厚度的标准偏差；计算 95%置信度时的置信区间。

(3) 层积紧度和松厚度　按下式计算层积紧度，g/cm^3，

$$D=\frac{W}{T_1}$$

式中　D—— 紧度，g/cm^3；

W——定量，g/m^2；

T_1——层积厚度，μm。

计算结果准确至 0.01 g/cm^3。

按下式计算松厚度，cm^3/g。

$$V=\frac{T_1}{W}$$

式中　V—— 松厚度，cm^3/g；

W，T_1同上。

计算结果准确至 0.001 cm^3/g。

(4) 单层紧度和松厚度　按下式计算单层紧度，g/cm^3，

$$D=\frac{W}{T_2}$$

式中　D—— 紧度，g/cm^3；

W——定量，g/m^2；

T_2——单层厚度，μm。

计算结果准确至 0.01 g/cm³。

按下式计算松厚度，cm³/g，

$$V=\frac{T_2}{W}$$

式中 V——松厚度，cm³/g；

W，T_2同上。

计算结果准确至 0.001 cm³/g。

8.7 纸和纸板抗张强度的测定法（恒速加荷法）

8.7.1 定义

（1）抗张强度 在标准实验方法所规定的条件下，单位宽度的纸和纸板断裂前所能承受的最大抗张力，以 N/m 或 N/15 mm 表示。

（2）裂断长 假设把任何一定宽度的纸和纸板的一端悬挂起来，计算由其自重而断裂的最大长度，以 km 表示。

（3）抗张指数 抗张强度（用 N/m 表示）除以定量。

（4）伸长率 在标准实验方法所规定的条件下测量纸和纸板试样拉伸至断裂时，伸长的长度对原试样的长度的比值，通常用百分数表示。

8.7.2 原理

抗张强度试验仪在恒速加荷下把规定尺寸的试样拉伸至断裂时测其张力，若需要，可同时记录断裂时的最大伸长率。

8.7.3 仪器

抗张强度试验仪，能够满足在规定的恒速加荷下作用于试样，测定抗张强度和伸长率。抗张力可在带状记录仪或一类似装置上记录为伸长函数，抗张强度试验仪应包括如下装置。

① 测量和记录装置。断裂时抗张力的精度可达±1%和伸长的读数精度为±0.5 mm 的仪器均可使用。抗张强度试验仪的有效测定范围必须在总量程的 10%～90%之间使用。

注：对于伸长率低于 2%的纸张伸长率的精密测定，用摆锤试验仪测伸长不够精确，建议用带有电子放大器的记录仪或将一合适的伸长仪放在纸条上，来精确测量实际伸长。避免试样在夹子内滑动和其他的影响。

② 加荷速度的调节，调节加荷速率使试样在（20±5）s 内断裂。

注：为了满足加荷速率变化不大于 5%的要求，摆锤式的仪器不得在摆角大于 50°下操作。

③ 两个试样夹。应将试样的整个宽度夹紧，不许滑动和损坏试样。夹子中心线应与试样的中心线同轴，其夹紧作用力的方向与试样长度的方向保持±1°的垂直。两夹子夹纸的表面或夹线应保持平行，试验中也应保持在同一平面上。

两夹子间距是可调的，应能调到所要求的试验长度，但误差不得超过±1 mm。

8.7.4 仪器的校准

① 使用重砣校准仪器测量作用力的部件，要用精度为 0.1%的砝码，使用记录装置也要校准。

② 计算所施加的由砝码的质量和由重力引起的自由下落的加速度所产生的力。

③ 在所要测量的力的范围内，用内游标卡尺或块规校准仪器等测量伸长的机构，使用记录装置也要校准。

① 有些抗张强度试验仪其测量力的部分在加荷时可伸长，为保证不影响试验结果，应在相应测量范围内的几点上校准测量力和伸长的部件。

8.7.5 实验准备

① 按标准方法取样。

② 按标准方法进行温湿度处理。

③ 裁样。根据实验需要，裁取试样宽度 15 mm、25 mm 或 50 mm，误差为－0.1 mm 和＋0.2 mm；试样长度应能夹住试样而又不触及夹子间的试样部分，通常长度为 250 mm。当测定实验室手抄片时，尽可能裁取长纸条，采用 100 mm 的夹距。对于一些难于切整齐的薄页，可以用较硬的纸交替插入二三层薄页纸间，然后带衬成叠切取实验纸条。纵、横向各不少于 10 条。

8.7.6 测量

① 检验测量机构和记录装置的零位及前后水平。

② 根据需要调整上、下夹子间的距离，将试样夹在夹子内，防止用于接触夹子间的试验面积，试样上施加约 98 mN（10 g）预张力，使试样垂直地夹在两夹子间。

③ 先做预测试验，求出试样在（20±5）s 断裂的加荷速率。

④ 开始测定，到试样断裂为止记下所施加的最大作用力，需要时记录断裂时的伸长率。纸和纸板的每个方向至少测定 10 条，这 10 条的结果应均有效。如距夹子 10 mm 以内断裂者，应除去不计。

8.7.7 结果的表示

分别计算和表示纸和纸板纵、横向所得的结果。试验室手抄片没有方向的区别。

（1）抗张强度

$$S=\frac{\bar{F}}{L_w}\times 10^{-3}$$

式中 S—— 抗张强度，kN/m；

$\bar{F}$ —平均抗张力，N；

L_w——试验纸条的宽度，m。

注：低定量纸，用 N/m 表示比较合适。

（2）抗张指数

$$Y=\frac{S}{W}\times 10^3$$

或 $$Y=\frac{F}{L_w\cdot W}$$

式中 Y——抗张指数，N·m/g；

S—— 抗张强度，kN/m；

F — 平均抗张力，N；

L_w ——试验纸条的宽度，m；

W — 定量，g/m²。

（3）裂断长

$$L_R=\frac{1}{9.81}\times Y$$

或 $$L_R=\frac{1}{9.81}\times\frac{\bar{F}}{L_w\cdot W}$$

(4) 伸长率　计算试样断裂时的平均伸长，以 mm 表示，然后计算断裂时伸长对起始试样长度的百分数。结果修约至一位小数。

8.8　纸张撕裂度的测定（爱利门道夫法）

本方法采用摆锤式的仪器测定纸张内撕裂度，适用于撕裂度在 1000 mN（102 gf）以下的包装纸和撕裂度在仪器范围内的低定量的纸板，不适用于瓦楞纸板。

8.8.1　定义

(1) 内撕裂度　撕裂预先切口的纸或纸板至一定长度所需要的力，以 mN（gf）表示。

(2) 撕裂指数　平均内撕裂度除以定量，以 $mN \cdot m^2/g$ 表示。

8.8.2　原理

具有规定预切口的一叠试样，用一垂直于试样面的移动平面摆施加撕力，使纸撕开一个固定的距离，在撕裂试样中所做的功，用摆势能的损失来测量。平均撕裂力（所做的功除以撕裂距离）用在摆上的刻度指示或数字来测量，纸张的撕裂度由平均撕裂力和试样的层数来表示。

8.8.3　仪器

爱利门道夫单撕裂度仪，如图 8-3 所示。

仪器由基架和合适的摆组成，摆锤在摩擦力很小的轴承上支承着，能围绕水平轴自由地摆动，试样夹持在两夹子间，其中一个夹子固定在基架上，另一个在摆上，试样被夹的表面至少为 25 mm 宽，15 mm 深。

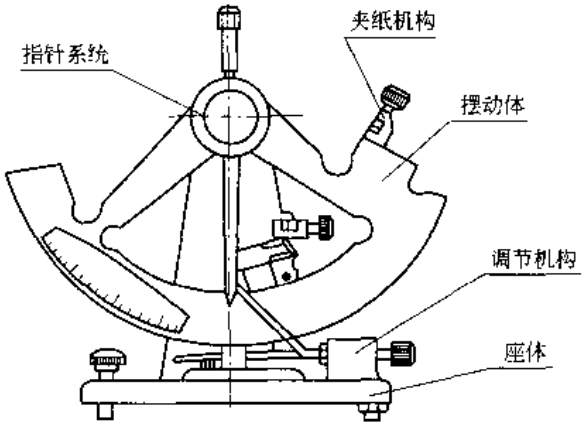


图 8-3　爱利门道夫单撕裂度仪

撕裂试验前，摆锤可置于两夹子成水平的初始位置上，用手动的停止器固定之。这时两夹间的距离为（2.8±0.3）mm，两个夹口在一条直线上。夹子表面上边缘的水平线与摆轴中心的距离为（104±1）mm，该水平与摆轴所在的平面与垂直方向成 27.5°±0.5°。本方法是根据测量摆撕裂试样所付出的能量。其测量方法是借助于带有指针的套，套与摆安在同一轴上，指针与摆的相对位置能够从摆的扇形刻度盘上读数，该套筒的摩擦阻力应保持在规定的范围内。指针被底座上一个可调的停止器挡住，可用停止器来调节指针的位置，使其能读取撕裂试样时所做的功。并能在不撕裂试样时，刻度读数为零。该调节器大约可补偿摆和指针的摩擦。

用枢轴上的刀预切试样，切口长度 20 mm，保证试样被撕开的距离是（43±0.5）mm。为使撕裂范围扩大，可采用换摆或附加重锤办法解决，但要根据所使用摆或重锤的因数进行换算。仪器具有刻度或传感器数字显示，这两种读数都相应于设计纸页层数的撕裂度。按 16 层刻度的仪器多用 8 层，也可用 4、16 或 32 层；按 4 层刻度的仪器多用 4 层，也可用 2、8 层；分别用相应的换算系数乘或除刻度读数。所得撕裂度以 mN 表示。

8.8.4　校准

8.8.4.1　仪器的调整和维护

① 校对摆轴是否弯曲。

② 摆在初始位置时，两夹子成一直线，夹子间距是否为（2.8±0.3）mm。

③ 检查刀子是否确实固定紧，刀刃是否锋利无伤，刀片应在两夹子中间，与夹子顶部成一直角。

④ 确保指针无损伤，并紧固在套上。

⑤ 水平。将仪器放在坚固无振动的台子上，用仪器底座上的水平泡调节仪器前后的水平，然后压下摆的停止，使摆轻轻地自由摆动。待摆静止后，观察摆上和底板上的标记是否重合。若不重合用底座左边的螺升高或降低，调节至标志重合为止。

8.8.4.2 零点调节

将仪器调好水平后，不夹试样空摆一次，观察指针是否指零，若不指零，移动指针停止器调节之。

8.8.4.3 摆的摩擦

在摆的停止器上由接触摆的边缘向右 25 mm 处做一参考记号，将扇形摆置于起始位置，把指针拨开使其在摆摆动时，不碰到指针停止器。当压下摆的停止器使摆自由摆动时，最轻的摆不少于 20 次；轻摆不少于 25 次；标准摆不少于 35 次。每次摆向左边时，摆的边缘应保持在标志以内，否则轴承需清洗加油。

8.8.4.4 指针的摩擦

调好仪器的水平和指针的零点，将指针放在标尺零点，放下空摆，指针不得推出零点外小于最轻摆 10 个单位；轻摆 6 个标尺单位；标准摆 3 个标尺单位。若指针摩擦不在此范围内，清洁或调整轴承表面及指针套顶针的位置。调整指针的摩擦后，必须重新校对零点。

8.8.4.5 撕裂长度

用 80～100 g/m^2较挺括的纸切成撕裂试样，夹于两夹子间，操纵刀切一切口，取下试样量切口的其余部分应为（43.0±0.5）mm，若长度不对，调节刀的位置。

8.8.4.6 仪器标尺的校准

仪器标尺的校准，用专用重砣进行，将不同重砣安在扇形摆的螺丝孔上，把摆升至起始位置，测量摆升高不同重砣所做的功来度量之。

由下式校标准尺刻度读数 Y：

$$Y=\frac{9.81\times m(h_1-h_0)}{0.086\times k}$$

式中 Y——正确的标尺读数（标尺单位）；

m——所加重砣的质量，kg；

h_1 附加重砣摆至最高位置时重心线与基准平面的高度，m；

h_0——附加重砣后在起始位置所加重砣重心线与基准平面的高度，m；

k——换算系数，即刻度的设计层数。

8.8.5 实验准备

① 按标准方法取样

② 按标准方法进行恒温恒湿处理

③ 裁样。切取试样大小为（75±2）mm 长×（63±0.5）mm 宽，其中 63 mm 为撕裂方向。要求按纵向和横向分别切取试样，每个方向最少做 5 次有效的试验。

8.8.6 测试

① 调整仪器的水平、摆的平衡位置、指针的零点、摆的摩擦、指针的摩擦和撕裂长度。

② 将试样一半正面对着刀，另一半反面对着刀，试样侧面边缘要整齐，底边完全与夹子底部接触，对正夹紧，用枢轴上的刀将试样切一整整齐齐的刀口，让刀返回静止位置。

③ 使指针与指针停止器相接触，用手敏捷地压住摆的停止器，待摆摆至最远返回接近起始位置时，轻轻地停住摆，使指针与操作者的眼睛水平时，读取指针指示的读数，或读取显示的数值。在刻度为0～1000时指针读数准确至5个单位；刻度为0～100时准确至0.5个单位。

④ 松开夹子，去掉已撕的试样，使摆和指针回至起始位置，准备进行下一测定。

⑤ 若试样撕裂线的末端与刀口延长线左右偏斜超过10 mm，当在10个试验中有1～2个试样偏斜超过10 mm，即弃去不计，再多做几个试验，直至得到10个满意的结果为止。如有两个以上的试样偏斜超过10 mm，其结果可以保留，在报告中注明偏斜情况。若在撕裂过程中，试样产生剥离现象，不是在正常方位上撕裂，按上述撕裂偏斜的原则处理。如测定纸和纸板所用的纸页层数得不到满意的结果，可适当增加或减少层数，在报告中要加以说明。

8.8.7 结果计算

(1) 内撕裂度

$$T_m = \frac{SP}{n}$$

式中 T_m——撕裂度，mN（g）；

S——在试验方向上的平均刻度读数；

P—— 换算因数，即刻度的设计层数；

n——同时撕裂试样的层数。

(2) 撕裂指数

$$X = \frac{T_m}{W}$$

式中 X——撕裂指数，$mN \cdot m^2/g$；

W——定量，g/m^2。

8.9 纸和纸板耐破度的测定法

8.9.1 定义

(1) 耐破度 单层纸页所能承受的垂直于试样表面均匀分布的最大压力，通常用kPa或kgf/cm^2表示。

(2) 耐破指数 纸张的耐破度除以纸张的定量，通常用$kPa \cdot m^2/g$表示

8.9.2 原理

用试样夹盘紧密地夹住置于圆形胶膜上的试样周边，试样与胶膜一起自由凸起，以恒定速率泵入液体，使胶膜凸起直到试样破裂。试样耐破度是施加液压的最大值。

8.9.3 仪器

目前常用的为缪伦（Mullen）式耐破度仪，分为油压和气压两种。油压耐破度仪是以甘油（20°Bé、20 ℃）为压力传递介质，气压耐破度仪是以压缩空气为压力源传递压力。纸和纸板耐破度仪的结构基本相同，不同在于其技术参数的差异，其主要不同列于表8-3。

其组成包括压紧机构（夹盘系统）、传动加压机构（液压系统）、胶膜和指示机构组成。

表 8-3 耐破度仪参数

参　数	纸张耐破度仪	纸板耐破度仪
测量范围/kPa(kg/cm²)	0～600(0～6)	0～1600(0～16)
	0～1000(0～10)	0～4000(0～40)
压环内孔径/mm	上压环 φ30.5	上压环 φ31.5
	下压环 φ33.1	下压环 φ31.5
胶膜尺寸,mm	厚度 0.8～0.9	中凸部高 2.0±0.2
		直径 φ27.8
加压速度/(ml/min)	95	170

8.9.3.1 夹盘系统

为牢固而均匀地夹住试样，上下夹盘是两个平行的环行平面，环面平滑并带有沟纹。测试时，上下夹盘内孔应是同心的，其最大误差不得大于 0.25 mm。夹盘表面应平整而且彼此平行。在测试时，为防止试样滑动应有足够的夹持力，但此力不应大到损坏试样的程度，以致在试样周边发生破裂。一般夹持力不应低于 340 kPa（纸板为 690 kPa）。压紧杠杆老仪器一般采用人工操作，新型仪器采用压缩空气或液压装置自动压紧试样。

8.9.3.2 液压系统

由电机通过皮带或联轴器驱使蜗杆、蜗轮和齿轮系统运动，并通过离合器带动蜗杆正反旋转，使带有皮碗的活塞在油缸内作往复运动，从而通过油介质对试样进行加压和泄压。液压系统和使用的液体应没有空气泡，泵送量应为（95±15）ml/min［纸板耐破度仪为（170±15）ml/min］。

8.9.3.3 胶膜

胶膜是圆形的，由弹性材料制成，此膜被牢固地夹着，它的上表面比下夹盘的上表面低约 3.5 mm（纸板耐破度仪为 4.7 mm）。胶膜材料和结构需与压力相适应，即胶膜凸出下表盘的上表面以上 9 mm 时，压力应为（30±10）kPa（纸板耐破读仪，在胶膜凸出下夹盘表面 10 mm 时，其阻力范围为 170～220 kPa，凸出 18 mm 时，其阻力范围为 250～350 kPa）。对一定凸出高度，通常新膜凸出较旧膜高。胶膜应经常检查，发现胶膜不符合要求时，应及时更换。安装胶膜时，要赶走所有集聚在胶膜下的空气。

8.9.3.4 压力表

① 布尔登管式压力计，在压力表量程的 25%～75%范围内使用，绝对不得在低于 15%及高于 85%的量程范围内使用。表盘刻度最小直径为 95 mm，刻度的弧度不小于 270°，工作量程内任一点的精度应为最大量程的±0.5%，压力表应有排气孔，表盘至少分成 70 个刻度。

② 压力表的膨胀性在整个工作量程应稳定在 20%之内，即使在最大量程时，需输给的液体也不超过 0.4 ml。

③ 压力表与指针间的摩擦力矩约 0.3 mN·m，而指针转动惯量在 1～10 g·cm² 内为宜。

④ 压力传感器操作惯量可忽略不计，膨胀和压力记录器的误差在 0.2%以内，数字显示装置在试样破裂后，读数变化不大于 1 个单位。

8.9.4 仪器校准

8.9.4.1 压力表的校准

用活塞型静重压力计或汞柱压力计进行静态校准，应当把压力计放在耐破度测定仪的同

一位置上进行校准。

8.9.4.2 指针的惯性和摩擦力

指针指示最大读数时的转动惯量可根据指针的几何形状和质量来计算。指针的摩擦力可以这样测定，将压力表垂直安装好，然后将一定质量的金属丝小环固定在压力表的指针上，使其处于水平位置。当旋转或轻轻敲打压力表时，指针缓慢而平稳地移动，所需的力矩为0.2～0.4 mN·m（2.04～4.08 g·cm），它是由金属小环的质量和它到指针轴的距离计算出来的。

8.9.4.3 压力表的膨胀性

可以用校准过的柱塞或膨胀计测量压力表的膨胀性，在系统中没有空气的情况下，将柱塞向前移动一定距离，记录压力表上指示出产生的压力。

8.9.4.4 液压系统的检查

（1）液压系统漏泄的检查 上、下夹盘间夹好一坚硬的金属板后，液压系统升压至最高表压。在1 min内压力下降应不大于10%。

（2）液压系统中存在空气的检查 在耐破度试验器的试样夹盘间，夹一块在下表面上有细纹或麻坑（直径1 mm）的金属板。金属板下面的空间注满液体，系统的膨胀性与压力表的基本一致。

在下夹盘孔内胶膜上注满水，上面覆盖一胶膜。在胶膜上再加一金属板，落下上夹盘夹紧，用手旋转传动轴，慢慢地加压，使压力表指示在98.1 kPa（1 kg/cm²）时，然后再旋转传动轴加0.4 ml（纸板耐破度仪为1.4 ml）液体，这时压力表上所指示的压力应不少于压力表全量程读数的30%，否则仪器系统内存有较多的空气（图8-4）。

（3）液压系统的泵唧速率 在下夹盘孔内胶膜上注满清水或乙醇，上面覆盖一胶膜，胶膜上再加盖一块金属板，落下上夹盘夹紧。用胶管将量管连接到测定仪的压力室上，排除液压系统的所有空气。将试压液体加入垂直的量管内到某一刻度。用手转动电动机轴，使活塞向前推进，测量不同转数和时间下泵出液体的体积，计算泵唧速率，应在（95±5）ml/min［纸板耐破度仪为（170±15）ml/min］范围内。

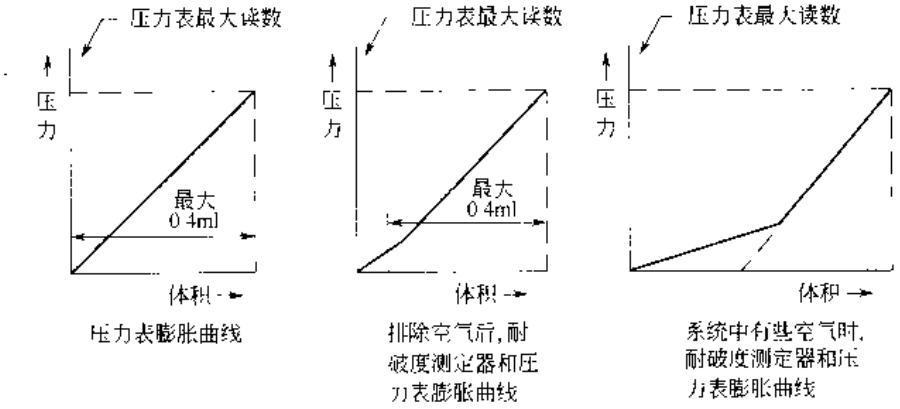


图8-4 液压系统的膨胀性

8.9.4.5 试样夹盘的检查

将一张复写纸和一张白色薄页纸放在上下夹盘中间，用正常夹持力夹紧。如果试样夹盘是良好的，则由复写纸转印到白纸上的印痕是均匀而清晰的，而且用夹盘夹住的整个面积轮廓分明。如果上面的夹盘可以转动，转后的夹盘印应与原来的印痕重合。

上下夹盘的同心度可以采用下面两种方法来检查，在一块正反面各有一圆盘（圆盘直径与夹盘内径一致）的板上，检查上下夹盘的内孔是否分别与两个圆盘对齐。另一种方法是在两张复写纸之间夹一张白色薄页纸，检查上下夹盘压出的印痕是否重合。

8.9.4.6 *夹持力的检查*

耐破度测定仪有液压或气压的夹紧装置。借用压力表调节其夹持力，必须将压力表校准，再根据活塞直径与夹盘表面的接触面积即可准确地得出夹持力的值。

8.9.5 试验准备

① 按标准方法采取试样。

② 按标准方法进行恒温恒湿处理。

③ 裁样。将试样裁成 70 mm×70 mm 的规格。

④ 在标准温湿度条件下检测。

8.9.6 测试

① 首先选择合适的测量范围，需预测时，用大量程的压力表进行。

② 将试样放入上、下夹盘之间，试样必须超过上夹盘的整个面积，落下上夹盘，调至所需的压力，开动仪器以适当的速率增加压力，直至试样破裂。退回活塞直到胶膜低于下夹盘的表面，读取压力表（或数字显示）的压力值。

③ 抬起上夹盘，读数回零，以备下一个测试。

④ 若发现试样滑动或因压溃而破裂不正常应将该读数舍去。如果读数低于 70 kPa (0.71 kg/cm^2) 时，可用多层纸页测试，使读数超过 70 kPa (0.71 kg/cm^2) 即测定结果除以层数。确定应使用的纸页层数后，将沿纸的横幅均匀切取的试样，以正反面各 10 个贴向胶膜进行测定。

8.9.7 测试结果的计算

① 平均耐破度 P，单位为 kPa，按下式进行计算：

$$P=\frac{B}{n}$$

式中 B——测定的平均耐破度值，kPa；

n——测定试样的层数。

② 耐破指数 X，kPa·m^2/g，按下式进行计算：

$$X=\frac{P}{W}$$

式中 P——平均耐破度，kPa；

W——试样的定量，g/m^2。

耐破度、耐破指数取三位有效数字。

8.10 纸耐折度的测定法（肖伯尔式）

8.10.1 定义

(1) 耐折度 纸在一定的张力下，所能经受往复 180°的折叠的次数。

(2) 双折次 试样先向后折，然后在同一折印上再向前折，往复一个来回即为双折叠一次，描述纸的耐折能力。

8.10.2 仪器

肖伯尔耐折度仪结构如图 8-5 所示，主要包括以下两部分。

(1) 传动部分　电机通过皮带轮带动两个曲臂，使折叠刀往返运动，由曲臂控制计数器的运动。下部的保护开关能使电机停止运转。

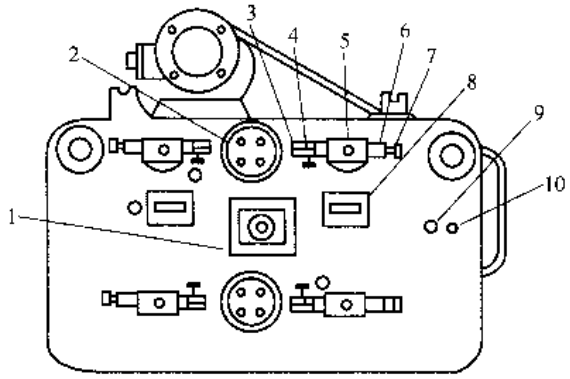


图 8-5　肖伯尔式耐折度仪

1—主轴；2—折叠刀；3—夹头；4—加紧螺母；5—弹簧销；6—弹簧筒；7—调节用螺母；8—计数器；9—总开关；10—停止钮

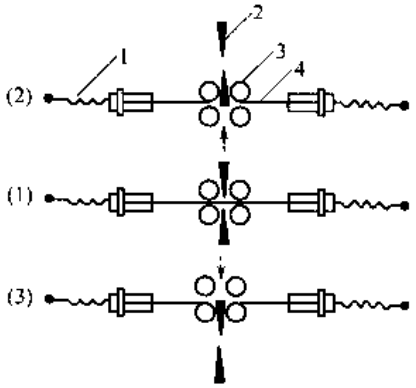


图 8-6　试样折叠示意图

1—弹簧；2—折叠刀；3—滚轴；4—试样

(2) 测试部分　包括弹簧筒、夹头、折叠刀、计数器各一对。弹簧筒中的弹簧一端固定在弹簧上，一端与夹头相连，弹簧筒能在底座上移动。拉伸弹簧能施于试样一定张力，提起弹簧销，弹簧解除张力，恢复原位。折叠头的中心装有两对滚轴，其间有一对折叠刀。纸条在折叠刀间与其成垂直方向、测试时在滚轴之间与折叠刀做垂直往复运动（图 8-6），计数器即显示折叠次数，为控制计数器在纸条断裂时能停止，在弹簧下安有一扳手，以操纵计数器运转和停止。

8.10.3　工作原理

纸条在标准状态下受到纵向的应力，向后及向前折叠，直到断裂。

8.10.4　仪器

8.10.4.1　折叠纸的装置

有两对夹持试样用的水平对置的夹头、4 个滚轴及一片窄缝的往复式刀片。两夹间距 90 mm，夹头与张力弹簧连接，在一定的张力下可在垂直面内夹住试样。夹头下面由一滚轴支承着，开动时夹头除与支承滚轴接触外，夹头自由地悬空运动。由窄缝刀片带试样往复折叠，直至折断停止运动。

(1) 折叠刀片　折叠刀片厚度为 0.5 mm，刀缝的宽度 0.5 mm，垂直缝口边与试样接触处呈半圆弧型，其半径为 0.25 mm。

(2) 折边滚轴　4 个折边滚轴，每个直径 6 mm，长 18 mm，折叠刀片与两侧每个折边滚轴之间的距离为 0.3 mm，两夹子垂直线间的两对滚轴之间的距离为 0.5 mm。

(3) 弹簧张力　当试样夹持在夹子内，拉开弹簧筒，每一弹簧施加在试样上的初张力为 (7.55±0.10) N [(770±10)g]，当折叠刀片运行到极限位置而试样在最大弯曲时，每一弹簧施加的张力为 (9.81±0.10) N [(1000±10)g]。

(4) 折叠速度　开动仪器、折叠刀片前后作简单的谐调运动，前后冲程各 10 mm（共 20 mm），每分钟双折叠次数为 (110±10) 次。

8.10.4.2　仪器的维护及校准

① 除夹头、张力弹簧外，所有的活动部分都要保持滑润。要小心施加轻机油（钟表油）

使其滑润，避免玷污试样。所有的滚轴要能自由地旋转，整机保持无尘土和纸毛。

② 夹头夹板面应完全与试样接触，并夹紧试样。试样夹入夹头施加弹簧张力后，试样应保持平直、若试样弯曲或起皱，表示夹子夹持不正、张力不匀或有滑动现象。检查夹头是否平行、夹口内是否有碎纸片、夹板面与试样接触如何等。

③ 弹簧张力应定期校对，将夹头与弹簧筒从仪器机座上拆下，用一直角架把夹头垂直固定在架上，逐个夹头校对。加 7.55 N（770 g）的砝码（包括夹头本身的质量），夹子伸出的距离为 5 mm，即第一条刻线，再加 9.81 N（1000 g）的砝码（包括夹头本身的质量），夹子伸出的距离为 13 mm，即第二条刻线。若不符合要求，调节弹簧筒末端滚花螺母，直至符合要求为止。

④ 检查 4 个折边滚轴，应准确地彼此平行并与试样运动的方向成直角，且都能自由地旋转。折叠缝的两个边应互相平行并与折边滚轴平行，表面必须平滑无缺陷。

⑤ 折叠速度因皮带传动随时都有丢转的可能，所以应随时校对。用秒表校对仪器，每分钟是否是（110±10）双折次。

8.10.5 试样的采取和制备

从试样的纵向及横向至少各切取 10 个试样，试样长 100 mm，宽（15±0.1）mm，在与处理试样时相同的标准大气条件下进行准备。

所取试样不许有折子、皱纹、污点等纸病，试样折叠的部分不应有水印，试样的两个长边要切齐并平行。不要用手接触暴露在两夹头间的试样任何一部分。

8.10.6 试验步骤

在与处理试样时相同的标准大气条件下进行试验。

将已准备与处理的试样平行地夹紧于测定仪的两夹子间，拉开弹簧筒，给试样上施加（7.55±0.10）N［(770±10)g］的初张力，记数器回零，开动仪器折叠刀片行至最远位置，最大张力为（9.81±0.10）N［(1000±10)g］，往复折叠，直至折断，仪器自动停止记录读数，取下已折断的试样，仪器复原，准备下一试验。

如试样不在折叠线断裂，该试验应弃去不计。如试样在折叠过程中有分层现象，在报告中应加以说明。

注：在折叠过程中由于马达和滑动折叠刀片的摩擦发热，会导致试样条局部脆裂，耐折度下降，因此，马达与折叠头部分应有有效通风，在仪器连续运转 4h 后，耐折头周围区域的温度不得比操作仪器所在试验室的平均温度高 1℃以上。

8.10.7 试验报告

以纵、横向所有测定值的算术平均值表示测定结果，并报出最大值和最小值。

计算结果修约至整数。

8.11 纸板耐折度的测定法（肖伯尔式测定仪）

8.11.1 定义

耐折度是指纸板在一定张力下，所能经受往复 180°的折叠的次数，以往复折叠的次数表示。

8.11.2 仪器

耐折度应用符合下列要求的肖伯尔式耐折度测定仪进行测定。

① 厚度为 0.25～1.4 mm 的试样。

② 两夹间的距离为 130 mm。

③ 折叠刀片厚 1.0 mm，刀缝宽度 2 mm，刀片端部与试样接触呈半圆形，其半径为 0.5 mm。

④ 折叠辊的直径为 10 mm，折叠辊与刀片间的距离为 2 mm。

⑤ 折叠前试样所受的初张力为 9.8 N（1.0 kg），折叠时试样所受的最大张力为 12.8 N（1.3 kg）。

⑥ 每分钟往复折叠次数为 100～120 次。

8.11.3 耐折度测定器的校准

刀片与折叠辊之间距离的校准。用塞缝尺校准四个折叠辊相互之间以及折叠辊与刀片间的平行状态和距离。

弹簧张力的校准：用砝码垂直校准时，在一夹子上加以 9.8 N（1 kg）的张力（包括夹子本身质量，然后调节夹子的弹簧张力，夹子拉伸的距离应等于 5 mm，即夹子的第一条刻线。加以 12.8 N（1.3 kg）的张力（包括夹子本身质量），夹子拉伸的距离应等于 13 mm，即第二条刻线。

8.11.4 试验准备

① 按照标准方法取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 切取宽 15 mm，长 140 mm 的试样，纵横向各不少于 10 条。

④ 在标准大气下进行测试。

8.11.5 试验步骤及结果计算。

① 将试样平行地夹于测定仪的夹子上，加以 9.8 N（1 kg）的初张力，往复折叠至试样断裂。对正、反两面性质有显著区别的纸板，在夹持试样时，应使一半试样的正面，一半试样的反面先向外折叠。

注：将纸板夹紧在两夹间，拉伸然后放松弹簧，试样应保持平整。如果试样边缘产生皱纹或两边松紧不一，表示试样未夹紧，试样在夹内滑动。

② 每一包装单位中，从取出的不同纸样上切取试样，纵向和横向均不少于 10 条进行测定，分别以纵、横向所有测定值的算术平均值表示测定结果，并报出最大值和最小值。

计算结果修约至整数。

8.12 纸和纸板耐折度的测定（MIT 耐折度仪法）

8.12.1 定义

耐折度是指纸或纸板在一定张力下所能承受往复 135°的双折次数，以往复折叠的双折次数表示。

8.12.2 工作原理

置试样于夹头间，在一定张力下，通过下夹头的左右摆动，使试样在一定角度内作往复折叠运动．随着折叠次数的增加，试样的强度逐渐下降，至不能承受弹簧的张力时即断裂，断裂时的折叠次数即为试样的耐折度。

8.12.3 仪器

MIT 耐折度仪（见图 8-7）包括以下几部分。

（1）传动部分　由电机通过一级圆皮带和一级齿轮减速至 175 次/min，在通过偏心滑

块机构和装在滑块两侧的齿条，啮合摆动轴上的小齿轮，使下夹头左右摆动。

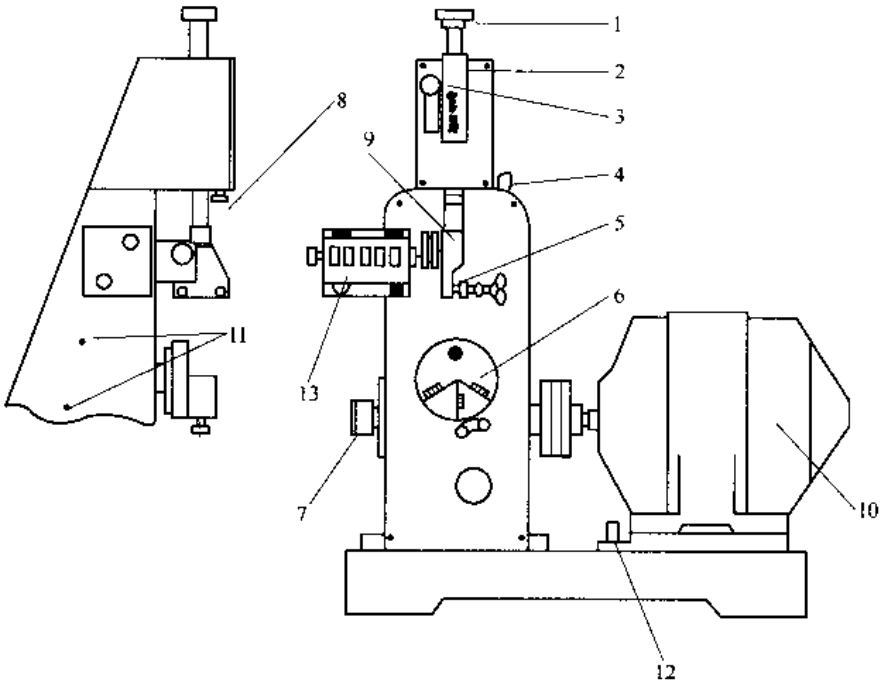


图 8-7　MIT 耐折度仪

1--加荷钮；2 - 弹簧筒；3 -刻度标尺；4—控制钮；5—上夹头；6—下夹头；7—旋转钮；8—控制钮；9—上夹杆；10—电动机；11—加油孔；12—开关；13—计数器

(2) 夹头部分　包括上下夹头。夹头的宽度为（19±1）mm，折叠口的圆弧半径（0.38±0.02）mm。上夹头用螺丝夹紧试样，通过弹簧给试样施加一定张力，其大小可以用旋钮调节。下夹头采用斜楔结构夹紧试样，夹口同时又是折叠口，测定时通过下夹头的左右摆动使试样按 135°角度往复折叠。

(3) 计数器　采用电磁计数器，其开关受滑板和上夹头作用的控制，折叠一次，电路接通一次，随之计数一次。试样折断时，弹簧将上夹头提起，通过微开关将电路切断，停止计数。

(4) 控制部分　为一电机联动装置，当试样折断时，电机自动停止运转，计数器停止计数。

8.12.4　仪器的校准

(1) 弹簧张力的校准　旋转调力钮，使指针移至低于所负荷刻度的两格处，然后将专用检验砝码放在托帽上面，松开调力钮，观察刻度盘上的指针是否与砝码质量相符，校验 0.5 kg、1.0 kg、1.5 kg 三个点。如有偏差，应移动指针位置，使 1.0 kg 处达到准确值，记下 0.5 kg 和 1.5 kg 处的差值，以便使用时修正。

(2) 折叠过程张力变化的校准　将适当厚度具有一定强度的纸条置于夹头上，如同测耐折度一样，施加 1 kg 的张力，慢慢旋转折叠头一周，即一个往返，观察弹簧位移变化，准确至 0.1 mm，其位移变化所指示的力要小于 343 mN（35 g）。

8.12.5　操作步骤及结果计算

① 按照标准方法进行取样，并将所取的样品在标准大气条件下进行温湿度处理。

② 裁样。切取（15±0.1）mm、长度不小于 140 mm 试样，纵、横方向各不小于 10 条。根据试样确定弹簧的张力，常规试验选用 1.0 kg（9.81 N）弹簧张力，根据要求也可

采用 0.5 kg（4.91 N）或 1.5 kg（14.72 N）弹簧张力。

③ 将试样垂直地夹紧于折叠头两夹具间，松开弹簧固定螺丝，观察弹簧张力指针是否指在所需的位置上，如有位差再重新调整。启动仪器，开始往复折叠至试样折断。应注意一半试样先向正面折叠，一半试样再向反面折叠。读取折断时计数器的指示值。计数器清零，进行下一试验。

④ 重复上面的试验程序，纵横向各测试 10 条试样。

⑤ 分别以纵横向所有测定值的算术平均值表示结果，并报出最大值和最小值。

8.13 纸和纸板平滑度的测定法（别克法）

8.13.1 定义

别克平滑度指在特定的接触状态和一定的压差下，在试样面和环形面之间由大气泄入一定量空气所需要的时间，以秒表示。

8.13.2 原理

该方法的测定原理是将一块试样放于玻璃面上，施加规定的压力，产生半真空从而吸入大气，穿过接触表面，测量真空度在规定范围内变化所需要的时间。时间越长，则表示试样越平滑。

8.13.3 仪器

① 别克式平滑度仪的玻璃板呈环形，规格尺寸应符合图 8-8 的设计要求，保证环形有效面积为（10±0.5）cm^2；试验面应被精密磨光，不能有划痕和裂纹，要经常保持清洁。环中心孔中应放入一个支撑柱，上表面和玻璃板上面找平，从而防止试样被吸入孔中。在支撑柱上要有 4 个径向槽，用以通过空气。

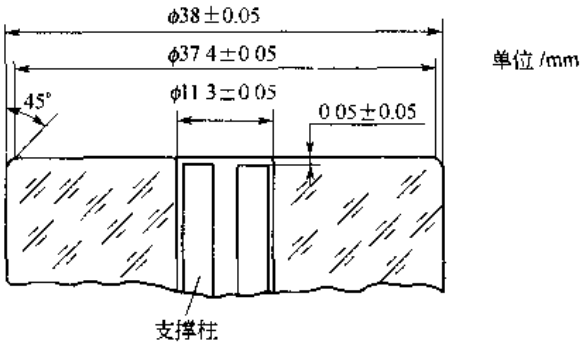


图 8-8 环形玻璃板尺寸

② 加于试样的压力为（100±2）kPa。

③ 压板是一个直径为 45 mm 的表面平坦的圆板，该板以固定压力与试样接触。

④ 胶垫厚度为（4±0.2）mm，最大的厚度变化±0.05 mm，圆形板直径不小于45 mm，硬度（40±5）IRHD9（国际橡胶硬度）。

⑤ 真空容器，包括大真空容器与小真空容器，它可以抽真空到 53.35 kPa（约 400 mmHg），并保证密封。大容器包括到玻璃表面的连接管，其总容积为（380±1）ml。小真空容器也包括到玻璃表面的连接管，其总容积为（38±1）ml。

⑥ 压力表测定时其工作范围为 50.66 kPa（380 mmHg）、48.00 kPa（360 mmHg）和 29.33 kPa（220 mmHg），精度±0.07 kPa（约±0.5 mmHg）。当真空度从 50.66 kPa 降到 48.00 kPa 时，即相当于大真空容器进气量（10±0.2）ml 或小真空容器进气量（1±0.05）ml；当真空度从 50.66 kPa 降到 29.33 kPa 时，相当于大真空容器进气量为（80±1）ml（均为常压下体积）。

⑦ 计时器可读准至 1 s。

8.13.4 仪器的校对

（1）接触压力校对 根据仪器加压机构的不同，采用适宜的方法检验接触压力是否等于

(100±2) N。

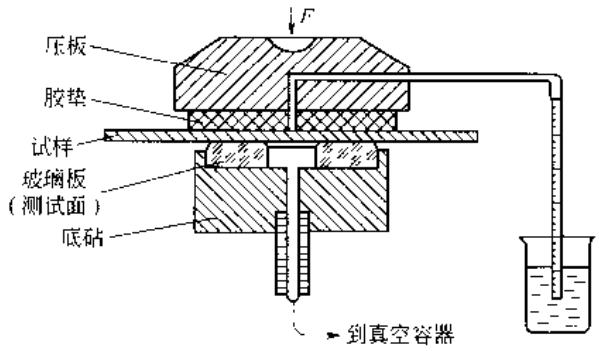


图 8-9 真空度校对装置

(2) 真空度校对 采用如图 8-9 所示的装置，在仪器玻璃砧上放一中间带孔的高平滑的纸，在纸上放一中间开孔的胶垫，在胶垫上放一专用校对块，外接一水银压力计。将仪器真空容积抽到 53.35 kPa，水银压力计指示 400 mmHg，待压力降到 50.66 kPa 时，仪器真空压力指示器指示值应与外接真空压力计指示相同，否则应校对仪器。

(3) 仪器密封性的校对 将胶垫直接用 100 kPa 压力压在玻璃砧上，将真空抽到 50.66 kPa，当真空容器与玻璃板连通时，大容器真空度在 60 min 或小容器在 6 min 内减少量不能大于 0.13 kPa，否则两个容器都应进行校对。

(4) 空气泄露量的校对 测量的仪器如图 8-10 所示，一个直径约 0.5 mm 小孔的胶垫放在校对头上，并用加压装置将它压在玻璃板上，该校对头用一根真空管与三通旋塞相连，三通旋塞可由一根真空管与大小合适和刻度相应的吸液管相连。

在该测量装置的密封性校对之后，读数之前，将测量吸液管浸入到直立的圆筒中的水平与测量器中的水平大致相等。测量时真空度的下降由压入吸液管浸入的蒸馏水的体积度量。同时测量相应的真空容器真空度的下降。测定后可用三通旋塞排空吸液管。

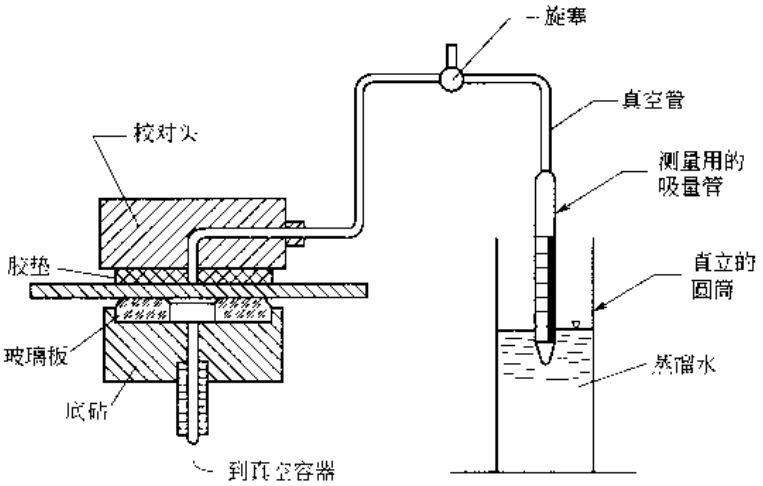


图 8-10 进气量校对装置

(5) 连接管空气阻力的校对 当真空容器被连到没有覆盖的玻璃板的孔上时，在 2 s 内，真空即从 50.66 kPa 落到 29.33 kPa，如有小容器则应同时校验。

(6) 胶垫 胶垫要定期更换，其有效期一般为三个月到一年。

8.13.5 试样的采取、制备和处理

① 按照标准方法进行取样。

② 沿横幅距纸两边 15 mm 处切取 50 mm×50 mm 试样正反面各 10 张，并保证试样面上无皱折裂纹或其他纸病。

③ 试样应按标准方法进行温湿处理。

④ 在标准温度、相对湿度条件下进行测试。

8.13.6 试验步骤

① 试验某一面时，将被测面紧贴玻璃板面放置，注意一片试样不允许测量两面。然后将胶垫与上压板放在试样上，施加（100±2）kPa压力，在真空容器里产生50.66 kPa的真空。测量并记录真空度从50.66 kPa降到48.00 kPa时所需时间，以秒表示。这个时间首先用大容积试验，如果这个值大于300 s则改用小容积，用另外的试样重复试验。如果此值小于15 s，则另外用试样试验真空度从50.66 kPa降到29.33 kPa所需时间。试样从加载荷起到计量开始的时间应为60 s左右。

② 测完一面后，用另外10张试片测量另一面的平滑度。

8.13.7 试验结果的计算与表示

试样表面的平滑度为10次测定结果的算术平均值，用s表示。

如果用大真空容器，则s即为平均平滑度。如用小真空容器，则平滑度为$10s$。

如果真空度从50.66 kPa降到29.33 kPa，则平滑度应为$s/10$。

8.14 纸和纸板镜面光泽度测定法（20°角测定法）

20°角测定法主要适用于铸涂纸、蜡光纸等高光泽度的纸及纸板，也适用于高印刷光泽度的纸及纸板印样，但不适用于光泽度较低的涂布或未涂布的纸及纸板。

8.14.1 定义

（1）光泽度 物体表面方向性选择反射的性质，这一性质决定了呈现在物体表面所能见到的强反射光或物体镜像的程度。

（2）镜面光泽度 试样表面在镜面反射（规则反射）的方向反射到规定孔径内的光通量与相同条件下标准镜面的反射光通量之比，以百分数表示。

8.14.2 仪器

8.14.2.1 仪器的组成

仪器的光学系统由光源、透镜、试样压板和光电器件各部分组成，主要元件的位置、尺寸及主要特性如下。

（1）主要光学零件尺寸和相对位置 光源灯丝到照明透镜的距离为92 mm，照明透镜通光直径37 mm，焦距63 mm，到试样中心的距离70 mm，测试孔直径大于25 mm，接收孔直径11 mm，距离试样中心126 mm，接收透镜焦距47 mm，接收孔到光电器件的距离为79 mm。

（2）几何条件 以上尺寸可以修正使系统满足下列几何条件。入射光轴对试样法线的角度即入射角为20°±1°，接收透镜、与透镜紧邻的接收孔以及光电器件组成同轴接收系统，假如在试样位置插入一片前面反射的平面镜，接收孔上便形成灯丝的像。试样被照明的亮斑的直径不大于试样到接收孔距离的1/4。接收孔呈圆形，其直径对于试样中心的张角为5°，接收孔上灯丝像的直径对于试样中心的张角不大于2.5°，不小于1°。

（3）减少杂散光 仪器内部涂无光黑漆，灯泡、透镜、光电器件和仪器内部要保持干净无尘。

（4）光谱条件 光源、滤光镜和光电器件组成整体的光谱特性应符合照明体C光谱功率分布和CIE光谱光效率函数的乘积，偏差应限为相当光源色温变化500 K。

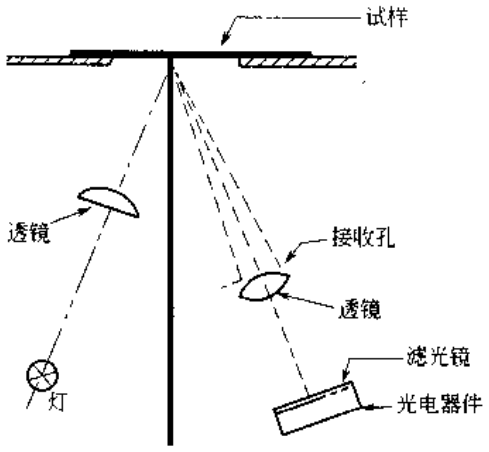


图 8-11　20°角光泽度测试头光学系统简图

(5) 光电器件　光电器件和显示电路将接收的光通量变换成为数字量显示，在整个范围内转换精度应在全量程的 1%以内，接收透镜将试样亮斑成像的光电器件上，像的大小应大于光电器件总面积的 1/4。

(6) 试样压板　压板表面应无明显条纹，呈无光黑色，平面度在 0.025 mm 以内。压板在压紧纸板的同时可以开吸气开关，使压板和纸样之间形成负压，将纸样吸在压板上以保持平整。

(7) 20°角光泽度仪示意图（图 8-11）

8.14.2.2　光泽度标准

理论上镜面光泽度的标准是理想的完全反射的平镜面，其光泽度值定为 2037.6，按此计算，折光指数 1.567 的磨光黑玻璃由菲涅尔 (Fesnel) 公式给出光泽度值为 100 个光泽度单位。

① 高光泽工作标准光洁的黑玻璃平板，测定其折射率 N_e（汞 e 谱线折光指数），按下式计算工作标准板的光泽度值 G。

$$Z=\arcsin\frac{\sin 20^\circ}{N_e}$$

$$Y=\arcsin\frac{\sin 20^\circ}{1.567}$$

$$G=\frac{100\left[\dfrac{\sin^2(20^\circ-Z)}{\sin^2(20^\circ+Z)}+\dfrac{\tan^2(20^\circ-Z)}{\tan^2(20^\circ+Z)}\right]}{\left[\dfrac{\sin^2(20^\circ-Y)}{\sin^2(20^\circ+Y)}+\dfrac{\tan^2(20^\circ-Y)}{\tan^2(20^\circ+Y)}\right]}$$

② 中光泽度标准板。反射特性与被测纸样相近的物体如瓷板可以作为中光泽度标准板。瓷板表面必须平整，光泽度必须均匀，每块瓷板都必须在符合 (8.14.2.2) 规定的仪器上用黑玻璃标准板校准，标定光泽度值。

③ 标准板不用时应放在密闭的盒内，保持清洁，防止污染或损伤表面，标准板工作面切勿朝下放置，以免脏污或磨损，手持标准板时要握在板的边缘，以免手上的油汗玷污标准板工作表面。标准板可浸在热水和淡洗涤液中用软毛刷轻轻刷洗（不能用肥皂水）。然后用近 65 ℃的热水冲洗，漂清洗涤液，最后用蒸馏水漂洗干净，放到约 70 ℃烘箱中烘干。黑玻璃标准板可用不掉毛的脱脂擦镜纸或其他吸收性材料轻轻擦净，但中光泽度标准板不宜擦拭。

④ 作为高光泽标准的黑玻璃板，经过几年后，表面折射率会逐渐降低，光泽度值也随着变化。因此建议每隔 1 年由上级计量部门检定一次，最好重新抛光表面以恢复其原状。

⑤ 黑绒衬里的黑筒。

8.14.3　试样的制备

① 按照标准方法采取试样、处理试样，并在标准条件下测试。

② 从抽取的纸页上避开水印、斑点及可见的纸病，沿横向纸幅均匀切取 100 mm×100 mm 的试片 5 片，保持清洁，不得用手接触测试面。（在高湿度环境中试样光泽度往往会不可逆地降低，因此注意不要使试样受潮。）

8.14.4　试验步骤及结果计算

① 按照仪器说明书接通电源，预热到规定时间后，在试样位置插入黑玻璃标准板，把读数调节到标准板的标定值。

② 换上黑筒，调节读数到零。

③ 再换上黑玻璃标准板重新校准一次，然后换上中光泽度标准板读出光泽度值，读数应与该标准板的标定值接近。如相差超过1个光泽度单位，就要检查仪器的几何、光谱和光度计特性，或者重新检查两标准板的标定值。

④ 用标准板和黑筒校准仪器以后，插入试样读取光泽度值。除非特别说明，一般每片试样正反面在纵横向两个方向都需要测试。在测试过程中可用标准板和黑筒重复校准仪器，测试结束后再检查一次，以确保仪器始终校准无误。

⑤ 每一面取纵向和横向的平均值作为光泽度值，分别计算5片试样正反面光泽度的平均值和变异系数，精确到1个光泽度单位。

8.15　纸和纸板镜面光泽度测定法（45°角测定法）

此方法主要适用于铝箔纸、真空镀铝纸等金属复合纸及纸板的45°角镜面光泽度。

8.15.1　定义

（1）光泽度　物体表面方向性选择反射的性质，这一性质决定了呈现在物体表面所能见到的强反射光或物体镜像的程度。

（2）镜面光泽度　试样表面在镜面反射（规则反射）的方向反射到规定孔径内的光通量与相同条件下标准镜面的反射光通量之比。以百分数表示。

8.15.2　仪器

① 仪器的光学系统（见图8-12）。由稳定电源供电的3 W磨砂灯泡发出的光，照在一个孔径为1.5 mm的光栅上，光栅处于透镜的焦点位置。所产生的平行光束投射的试样表面上并发生反射。入射角和反射角都为45°±0.5°。反射光通过第二透镜聚焦，在接收光栅孔上形成入射光栅孔影像，光束射在光电池上。

透镜采用消色差双合黏合透镜，其相对孔径不得超过$f/3$。

光电池与接收光栅距离要足够远，因为光照点的直径约为19 mm。

试样压板用于真空吸附试样，当把一片厚薄均匀的塑料膜（如0.08 mm的光学级聚酯膜）用吸板定位后，在受光器窗口形成的影像与标准板形成的影像在位置和尺寸上不可测出差别。

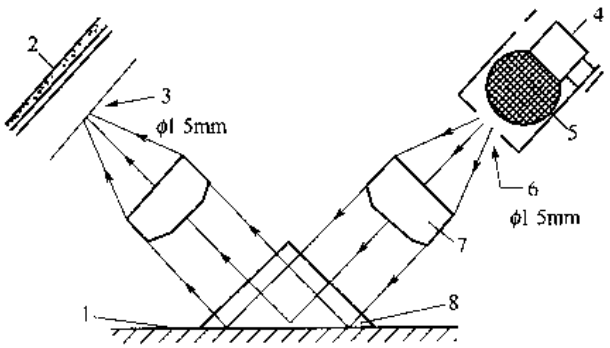


图8-12　45°角光泽度测试头光学系统简图

1　反射表面；2—光电池；3—接收光栅孔，直径1.5 mm；4—磨砂灯泡；5—黄铜灯罩；6—入射光栅孔，直径1.5 mm；7—透镜；8—全反射三棱镜

② 光泽度标准。标准表面是一个全部内反射45°直角三棱镜的斜边面。该表面衬在阳极氧化铝板上。三棱镜的尺寸是25 mm×25 mm×35.3 mm，用硬冕玻璃制成；折射率在1.50～1.52范围之内。在25 mm距离内吸收可见光1.5%～2.0%。其镜面反射率因数应在80%～90%。该标准应定期由上级计量部门标定。

③ 黑绒衬里的黑筒。

8.15.3 试样的制备

① 按照标准方法取样、处理，并在标准条件下测试。

② 从抽取的纸页上切取 100 mm×100 mm 试片 10 张，避开有缺陷的部分，保持清洁，不得用于接触测试面。

8.15.4 试验步骤

① 按照仪器说明书接通电源，预热后，把光泽度标准板放在测孔上，把读数调节到标准板的标定值。

② 换上黑筒调节仪器读数为零，再放上标准板把仪器读数精确调到标定值。

③ 每次插入一片试样读取光泽度值，每片试样测纵横两个方向。纵横向各测 10 次，以纵横向平均值和变异系数表示结果。为保证测试精度，在长时间连续测试过程中，应定时用标准板校准仪器并在测试结束后再校准一次。

8.15.5 精确度

用严格符合本方法的仪器测试均匀的试样时，测试结果的再现性在 2 个光泽度单位以内。

8.16 纸和纸板镜面光泽度测定法（75°角测定法）

本方法主要适用于涂布纸及纸板，也可用于未涂布纸及纸板或低印刷光泽度的纸及纸板印样，试样颜色和漫反射比的差别对测定光泽度的影响很小，如光泽度相同的黑白表面，白表面的测定结果比黑表面偏高不到一个光泽度单位。

8.16.1 定义

(1) 光泽度　物体表面方向性选择反射的性质，这一性质决定了呈现在物体表面所能见到的强反射光或物体镜像的程度。

(2) 镜面光泽度　试样表面在镜面反射（规则反射）的方向反射到规定孔径内的光通量与相同条件下标准镜面的反射光通量之比，以百分数表示。

8.16.2 仪器

8.16.2.1 仪器的光学系统

75°角光泽度测试头光学系统图如图 8-13 所示。

其光学系统由光源、透镜、试样压板和光电器件组成。主要器件的总体布置和相对尺寸如图 8-13 所示。点划线表示沿光轴傍轴光线的路径。光线从光源出发，经过聚光镜和矩形视场光栅的中心。场栅用来限制灯丝的有效尺寸，应充满灯丝像。光线继续通过照明物镜和矩形孔径光栅的中心，到达试样。傍轴光线与试样平面的交点称为测试面中心（不一定与测试孔的几何中心重合）。将一块前面反射的平面镜放到试样位置时，傍轴光线被平面镜反射并且通过接收孔的中心，照明物镜将光源场栅成像在接收孔上，测试面中心到接收孔的距离"d"作为确定其他尺寸的基数，d 不小于 10 cm，关键尺寸是入射光的角度和接收孔的位置和直径。

紧靠接收孔的正透镜将试样表面成像的光电器件上，为了使经过不同路径进入接收孔的光线得到均匀接收，光电器件前面可以装一块毛玻璃，使试样成像在毛玻璃上，光电器件接收毛玻璃散射光。连接透镜和光电器件的镜筒内壁上有消光齿轮。除了试样反射光以外，进入接收孔的杂散光都被内壁吸收消除。

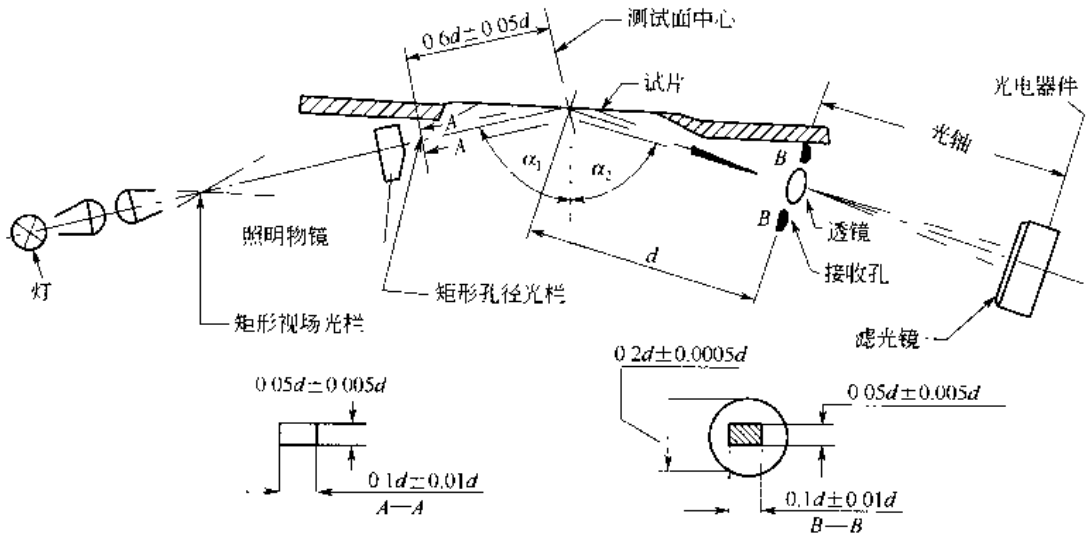


图 8-13　75°角光泽度测试头光学系统图

(1) 入射角　光束轴对试样的入射角为 75°±0.1°。

(2) 接收孔　接收孔直径为 $0.2000d\pm0.0005d$，边缘厚度小于 $0.005d$。当试样是前面反射的平面镜时，傍轴光线被镜面反射后应垂直通过接受孔的中心，允差 $0.004d$。

(3) 光源场栅的位置和尺寸　光源场栅成像在接收孔平面上，(沿光轴方向) 位置误差允许在 $0.04d$ 以内，矩形像的尺寸为 $(0.1\pm0.01)d\times(0.05\pm0.005)d$ 短边平行于入射平面。

(4) 场栅内光的均匀性　场栅内光通量，应均匀分布。

(5) 孔径光栅的位置和尺寸　矩形孔栅垂直于光束轴，离测试面中心 $(0.6\pm0.05)d$，光栅尺寸为 $(0.1\pm0.01)d\times(0.05\pm0.005)d$，短边平行于入射平面。入射光束不受其他光栅限制。

(6) 孔径光栅内光的均匀性　要求与光源场栅相同。

(7) 光谱条件　色温 (2850±100) K 的白炽灯，用滤光镜校正光电器件光谱特性。两者组合的光谱响应应符合 CIE 光谱光效率函数。

(8) 光电器件　光电器件和显示电路将接收的光通量转换成数字量显示，在整个范围内转换精度应在全量程的 ±0.2% 即 0.2 光泽度单位以内。

(9) 试样压板　试样压板将纸样压紧在测试孔上，需要时可以打开吸气开关使压板和纸板之间形成负压，将纸样吸附在压板上以保持平整。当纸样是一片厚度均匀的软塑料薄膜 (例如厚 0.08 mm 的光学级聚酯薄膜) 时，打开吸气开关，在接收孔上可以看到灯丝的像。与前面提到的黑玻璃标准板产生的灯丝像比较。两者位置和尺寸都应没有什么差别。

8.16.2.2　光泽度标准

理论上镜面光泽度的标准是理想的完全反射的平镜面，其光泽度值定为 384.4 个光泽度单位。按此计算，折射率 1.567 的光洁面由菲涅尔 (Fesnel) 公式给出光泽度值为 100 个光泽度单位。

① 高光泽工作标准。光洁的黑玻璃平板，测定其折光指数 N_e (汞 e 谱线折射率)，按下式计算工作标准板的光泽度值 G。

$$Z=\arcsin\frac{\sin75^\circ}{N_e}$$

$$Y=\arcsin\frac{\sin75^\circ}{1.567}$$

$$G=\frac{100\left[\frac{\sin^2(75^\circ-Z)}{\sin^2(75^\circ+Z)}+\frac{\tan^2(75^\circ-Z)}{\tan^2(75^\circ+Z)}\right]}{\left[\frac{\sin^2(75^\circ-Y)}{\sin^2(75^\circ+Y)}+\frac{\tan^2(75^\circ-Y)}{\tan^2(75^\circ+Y)}\right]}$$

② 中光泽度标准。反射特性与被测纸样相近的物体，如瓷板可以作为中光泽度标准板。瓷板表面必须平整，光泽度必须均匀。每块瓷板都必须在符合规定的仪器上用黑玻璃标准板校准。标定光泽度值。

注：1. 标准板不用时应放在密闭的盒内，保持清洁防止污染或损伤表面，标准板工作面切勿朝下放置，以免脏污磨损。手持标准板时要握在板的边缘，以免手上的油汗油污标准板工作表面。标准板可浸在热水和淡洗涤液中用软毛刷轻轻刷洗（不能用肥皂水），然后用近 65 ℃的热水冲洗。漂清洗涤液，最后用蒸馏水漂洗干净，放到约 70 ℃烘箱里烘干。黑玻璃标准板可用不掉毛的脱脂擦镜纸或其他吸收性材料轻轻擦净，但中光泽度标准板不宜擦拭。

2. 作为高光泽度标准的黑玻璃板，经过几年以后，表面折射率会逐渐变化，因此建议每隔 1 年由上级计量部门检定一次，最好重新抛光表面以恢复其原状。

③ 黑绒衬里的黑筒。

8.16.3 试样的制备

① 按照标准方法采取试样、处理试样，并在标准条件下测试。

② 从抽取的纸页上避开水印、斑点及可见的纸病，沿横向纸幅均匀切取 100 mm×100 mm 的试片 5 片，保持清洁，不得用手接触测试面。（在高湿度环境中试样光泽度往往会不可逆地降低，因此注意不要使试样受潮。）

8.16.4 试验步骤及结果计算

① 按照仪器说明书接通电源，预热到规定时间后，在试样位置插入黑玻璃标准板，把读数调节到标准板的标定值。

② 换上黑筒，调节读数到零。

③ 再换上黑玻璃标准板重新校准一次，然后换上中光泽度标准板读出光泽度值，读数应与该标准板的标定值接近。如相差超过 1 个光泽度单位，就要检查仪器的几何、光谱和光度计特性，或者重新检查两标准板的标定值。

④ 用标准板和黑筒校准仪器以后，插入试样读取光泽度值。除非特别说明，一般每片试样正反面在纵横两个方向都需要测试。在测试过程中可用标准板和黑筒重复校准仪器，测试结束后再检查一次，以确保仪器始终校准无误。

⑤ 每一面取纵向和横向的平均值作为光泽度值，分别计算 5 片试样正反面光泽度的平均值和变异系数，精确到 1 个光泽度单位。

8.17 纸柔软度的测定法

柔软度的测定是指在一定的测试缝隙宽度下，由一上下运动的板状测头将试样压入一定深度的缝隙，测量出试样本身抗弯曲力和试样与缝隙处摩擦力的矢量和，该值表示纸张的柔软度。

此方法适用于各种皱纹卫生纸及其派生产品和其他有柔软性能要求的纸张，不适用于经

折叠，压花后的餐巾、面巾纸以及具有较高挺度的纸。

8.17.1 定义

柔软度是指在标准规定的条件下，将一定宽度和长度的试样用一板状测头压入狭缝中一定深度时，试样本身抗弯曲力和试样与缝隙处摩擦力的矢量和（力的单位以 mN 表示）。此值越小，说明试样越柔软。

8.17.2 仪器

仪器采用如图 8-14 的手感式柔软度仪。

仪器应安装于水平、稳固的台子上，不能由外界条件引起振动。仪器基本参数应符合下列要求。

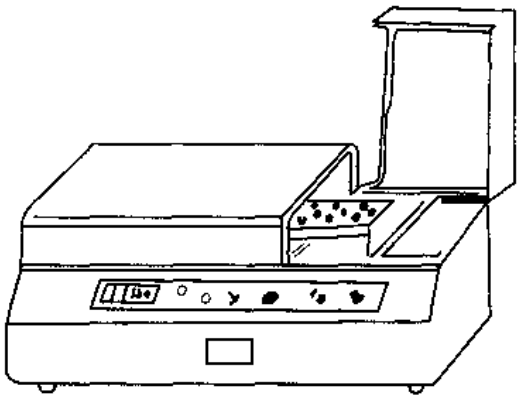


图 8-14 手感式柔软度测定仪

8.17.3 仪器的参数及检查

8.17.3.1 狭缝宽度

(1) 狭缝宽度范围 仪器测试狭缝宽度应分为 5.0 mm、6.35 mm、10.0 mm、20.0 mm 的四个档次，宽度误差不能超过±0.05 mm。

(2) 狭缝宽度及宽度误差与两边平行度检查 用游标卡尺（分度为 0.02 mm）测量狭缝两端和中间的宽度，三个位置实测值的平均值为实际缝宽，它与狭缝标称宽度之差应小于±0.05 mm，三个测量值中最大值与最小值之差为平行度误差值。

8.17.3.2 板状测头外形尺寸

长度 225 mm；厚度 2 mm；刀口圆弧半径 1 mm。

8.17.3.3 测头平均行进速度及总行程

(1) 测头平均行进速度及总行程范围 平均行进速度（1.2±0.24）mm/s；总行程（12±0.5）mm。

(2) 测量头总行程和平均行进速度检查

① 首先将测头开至行程的最高位置，用高度尺测量上端面至台面高度 h_1，再将测头降至行程最低位置，测量上端面至台面之间高度 h_2，则总行程（mm）为：

$$H=h_1-h_2$$

② 用秒表测量出测头从最高位行至最低位时所需时间，精确至 0.01 s，以 t 表示，则平均行进速度（mm/s）为：

$$V=\frac{H}{t}$$

8.17.3.4 压入狭缝深度

① 压入深度应为 $8^{+0.5}_{0}$ mm。

② 压入狭缝深度检查。用游标卡尺测量板状测头本身高度 B，压入深度为：

$$K=H-(h_1-B)$$

8.17.3.5 仪器精度

① 仪器最大量程为 1000 mN；负荷准确度小于±3%；再现性小于±3%。

② 仪器精度检查。将仪器调好零点，并按图 8-15 装好专用滑轮架，挂上 40 g 硅码，然

后依次装 10 g、20 g、40 g、60 g、80 g 砝码，或在板状测头上直接加砖码，将以上程序重复三次，得到三组实测值。

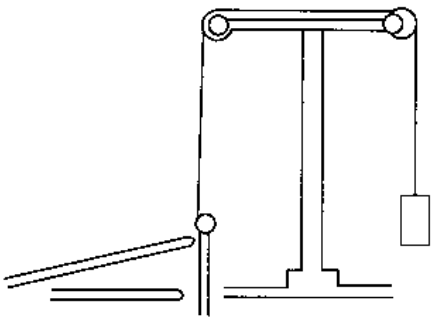


图 8-15　仪器精度测试滑轮架

负荷准确度依据下式计算：

$$\Sigma=\frac{F_i-F}{F}\times 100\%$$

式中　F_i　为实测平均值；

F　为砝码标称值。

仪器重现性以下式计算：

$$b=\frac{F_{max}-F_{min}}{F_i}\times 100\%$$

式中　F_{max}——三次测量的最大值；

F_{min}——三次测量的最小值；

F_i——三次测量平均值。

8.17.3.6　测头对中性

① 测头进入狭缝后，测头相对于狭缝两边应对称，对称度应小于 0.05 mm。

② 测头对中性检查。将专用量规置于试验台狭缝中，测头自上向下运动，板状测头能轻松地落入量规槽的中间即为合格，专用量规见图 8-16。

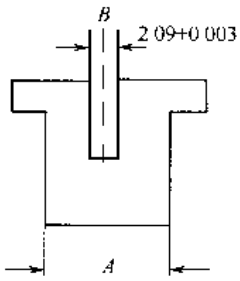


图 8-16　对中性专用量规

8.17.3.7　狭缝平行度

平行度不应超过 0.05 mm。

8.17.4　试样采取、制备和处理

① 按照标准方法采取试样、处理试样，并在标准条件下测试。

② 将试样根据产品标准要求的层数，切成 100 mm×100 mm 见方的试片，并分别标明纵、横向。各向的尺寸偏差为±0.5 mm。

③ 按照仪器说明书接通电源，预热到规定的时间后，将仪器的零点调好，并根据产品目录的要求调节狭缝宽度。

④ 将试样置于仪器试验台上，并尽可能地使之对称于狭缝，多层试样要采取上下叠放方式。将仪器峰值/跟踪开关拨到峰值位置，压下开始按钮，仪器板状测头开始运动，待它走完全程后，从显示器上读取测量值，然后进行下一个样片测量。纵、横向分别各测 10 个数据，但试样不得重复测定。

8.17.5　测试结果的计算

平均柔软度以 mN 表示，按下式计算，精确到一位小数。

$$S=\frac{\sum_{i=1}^{n}S_i}{n}$$

式中　S_i——每次测量所得值；

n——测试样片数。

8.18　纸和纸板油墨吸收性的测定法

此方法适用于平版、凹版和凸版印刷用白色或近白色、涂布或未涂布纸和纸板。

8.18.1 定义

(1) 油墨吸收性 纸和纸板在规定时间内吸收标准油墨的性能。以试样同一表面吸收油墨前后反射因数之差除以该试样本来的反射因数即为油墨吸收值。

(2) 油墨吸收时间 从涂油墨开始到擦油墨擦完一半涂油墨面积时所需时间。

8.18.2 原理

通过测定纸和纸板在规定时间内标准面积上吸收非干性油墨后表面反射因数 R_y 的降低来表示油墨吸收性能。

8.18.3 仪器

(1) 油墨吸收性试验仪 (见图 8-17) 仪器应设计成能在规定尺寸试样的 [(20±0.4) cm^2] 正方形或圆形面积上均匀地涂上一层厚约 0.1 mm 的吸收性油墨，并能用擦墨纸按规定的油墨吸收时间擦去未吸收的油墨，在试样上留下色调均匀一致的墨迹。试验仪还应配备有下述备品或配件：专用铁磁性油墨刮棒；油墨刮刀；标准吸收性油墨；擦墨纸。

注：可向天津造纸技术研究所订购。

(2) 反射光度计 仪器几何条件和光谱特性应符合相关规定。

(3) 计时秒表 分辨率 0.1 s。

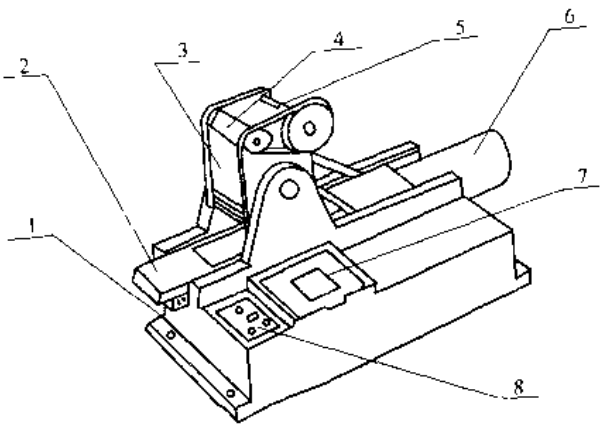


图 8-17 油墨吸收性试验仪结构示意图

1—机座；2—擦墨台；3—扇形体；4—卷纸轴；5—纸卷架；6—电机；7 涂墨压板；8- 控制面板

8.18.4 校准

① 擦墨台擦墨运行平均速度的校验。用分辨率为 0.1 s 的计时秒表和量程为 30 cm 的钢板尺测量擦墨台擦墨运行全程所需时间 t 和擦墨台上任一点的位移 L。按下式计算：

$$\bar{V}=\frac{L}{t}\times 60$$

式中 $\bar{V}$——擦墨台擦墨运行平均速度，cm/min；

L——擦墨台上任一点在擦墨全程的位移，cm；

t——擦墨台擦墨运行全程所需时间，s。

计算结果 $\bar{V}$ 应为 (15.5±1.0) cm·min。

② 油墨吸收时间的校验。时间控制开关放在“自动”位置，将试片欲涂墨位置用铅笔画出墨迹轮廓，放试片于擦墨台上。用上述计时秒表记取涂油墨开始到擦墨扇形体擦墨到试片上用铅笔勾画的墨迹轮廓一半时所需时间 (s)。自动控制机构控制油墨吸收时间，5 次校验平均值应为 (120±5) s。

③ 涂墨压板厚度的校验。用千分尺对涂墨压板进行测量，取测量结果的算术平均值，其厚度应为 $0.10^{+0.02}$ mm。

④ 涂墨压板中心开孔尺寸的校验。用分度值为 0.02 mm 量程为 200 mm 的游标卡尺对涂墨压板中心开孔尺寸进行测量，并计算出正方形或圆形面积数值。其开孔面积应为 (20±0.4) cm^2。

⑤ 目测涂墨玻璃垫板表面应平整。

⑥ 仪器自动计时器校验。用分辨率为 0.1 s 的计时秒表校验自动计时器，5 次校验结果平均值应符合（120±5）s。

8.18.5 试验步骤

① 按照标准方法采取试样、处理试样，并在标准条件下测试。

② 在距平板纸和卷筒纸边缘 15 mm 以上的部位一次切取矩形（65±2）mm×210 mm 足够数量的试样，确保被测面（单面使用的纸和纸板正面，双面使用的纸和纸板正、反面）有不少于 5 个的可用试片。试片长边为试验材料的纵向。各试片均应正面向上叠成一叠，每叠上、下各衬一张试片加以保护。

③ 各仪器按照出厂说明书要求进行检查、预热和校准。

④ 用反射光度计测定试样表面涂吸收性油墨前的绿光反射因数 R_0，被测试片下应衬相同材料试片若干层至不透明。依次测试不得少于 5 张试片。

⑤ 在已知反射因数 R_0 的试片上用油墨吸收性试验仪涂吸收性油墨。取一张试片放在涂墨压板下。试片被测面向上，长边平行于仪器前后方向，沿长边方向的中心线应与涂墨压板开孔中心位置对正。将吸收性油墨搅拌均匀，取适量放在涂墨压板上，通过铁磁性专用油墨刮棒和压板开孔使油墨均匀分布在试片上，使之形成面积为 20 cm^2、厚度为 0.1 mm 的正方形或圆形油墨膜。用夹在仪器扇形体上的擦墨纸将未吸收的油墨擦掉，试片上留下 20 cm^2 的墨迹。自动擦墨操作应确保油墨吸收时间平均为 2 min。手动操作用计时秒表计时。

注：油墨吸收时间可按需要选定，但必须在试验报告中注明。仲裁时必须用 2 min 油墨吸收时间。

⑥ 为防止墨迹因外界环境影响发生变化，擦墨后即用反射光度计测定试片墨迹中心区域绿光反射因数 R_1。背衬材料为未涂墨相同材料的试片。

⑦ 重复⑤、⑥步骤，依次制备不少于 5 张试片。

8.18.6 结果计算

① 计算油墨吸收值

$$油墨吸收值=\frac{R_0-R_1}{R_0}\times 100\%+R_k$$

式中 R_0——涂油墨前试片表面绿光反射因数，%；

R_1——涂油墨后试片表面墨迹中心区域绿光反射因数，%；

R_k——油墨的修正系数，用以消除油墨批间的差异该系数标在油墨包装容器上，%。

分别计算每个试片的油墨吸收值，然后算出 5 个结果的算术平均值。结果取至整数个位。

计算结果的变异系数，精确到小数点后第二位。

② 为排除纸的亮度对油墨吸收值的影响，也可以用油墨吸收指数 X 表示纸和纸板的油墨吸收性能，其计算方法如下式：

$$X=100\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_0}\right)+\frac{R_k}{R_1}$$

式中符号意义同上。

8.19 纸和纸板透气度测定法（肖伯尔法）

8.19.1 定义

透气度是指单位时间和单位压差下，单位面积试样通过的平均空气流量，以 μm/Pa·s

或 ml/(m^2 · Pa · s) 表示。

8.19.2 仪器

① 肖伯尔透气度仪。其结构如图 8-18 所示，是由玻璃容器、试样夹持装置、压差指示表、连接管道等组成。

玻璃容器的上部装有放气阀和带漏斗的注水阀，在容器的底部装有放水阀和针形调压阀，以控制水的流量。试样夹持装置由压环夹、压环支架和气室组成。压环夹由上、下两个压环构成，其内径为 3.57 cm，测试面积（10±0.2）cm^2。压环夹固定在支架上，气室位于环形夹的下方，与下压环相连。气室有两个接头，用橡胶管分别与 U 形压差计连接。仪器的底座装有水准器和调节螺钉，以校正仪器的水平。

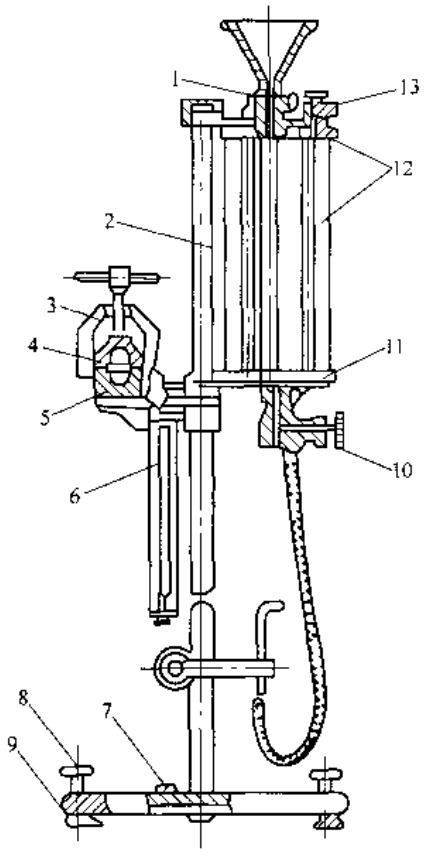


图 8-18 肖伯尔透气度仪

1—加水阀门；2—固定支柱；3 压环支架；4—压环架；5—气室；6—U 形压差计；7—水准器；8—螺钉；9—底座；10—针形调压阀；11—放水阀；12—玻璃容器；13—放气阀

② 秒表。可精确到 0.1 s。

③ 量筒。

8.19.3 工作原理

置试样于压环与气室间，气室与 U 形压差计和插入玻璃容器水面下的排气管相通，开启放水阀和针形阀，使玻璃容器的水流入量筒，随之在玻璃容器上部形成真空，从而使空气透过试样进入气室，再经排气管进入玻璃容器的真空部分，进气量即相当于水的流量，测定单位时间内流出的水的体积，即为试样的透气度。

8.19.4 仪器的校准

仪器密封性的校准。将仪器调至水平，然后向玻璃容器内注满水。将一厚度 0.5～1.0 mm、直径 60 mm 的橡胶衬垫代替试样夹于压环间，按测定透气度手续进行测试。将压差调至 1.0 kPa（100 mmH_2O）或 2.5 kPa（250 mmH_2O），关闭排水阀，半小时内压力差不得下降。若有漏气现象，则需检查各接头和阀门的严密性，并加以调整。

8.19.5 实验准备

① 按照标准方法取样。

② 在标准温湿度条件下进行温湿度处理。

③ 将样品切成 60 mm×100 mm 的试片 10 张，并标明正反面。

④ 在标准温湿度条件下进行测试。

8.19.6 试验步骤

① 关闭放水阀和针形阀，开启加水阀和放气阀，将蒸馏水由漏斗加满玻璃容器。

② 将待测试样置于压环和气室间，并夹紧。

③ 在 30 s 内将压差调节至（1.00±0.01）kPa。参照表 8-4 选择合适的测试持续时间。立即测量透气试样的气流量。选择不同的测试时间时，要以测定结果的读数偏差不超过 2.5%为标准，测定时要 5 张正面，5 张反面。

④ 当测定高紧度的纸和纸板时，若透过试样的空气流量小于表 8-4 中最小数的话，则恒定压差可增加至（2.0±0.01）kPa。采用表 8-5 中相应的持续时间，然后测定试样 5 张正面，5 张反面。

表 8-4　测试持续时间与通过试样气流量的关系（一）

气流量/(ml/s)	测试持续时间/s	测出容积/ml	气流量/(ml/s)	测试持续时间/s	测出容积/ml
0.13～0.33	300	40～100	5.0～10.0	60	300～600
0.33～0.83	120	10～100	10.0～20.0	30	300～600
0.83～1.67	60	50～100	20.0～40.0	15	300～600
1.67～5.0	120	200～600			

表 8-5　测试持续时间与通过试样气流量的关系（二）

气流量/(μl/s)	测试持续时间/s	测出容积/ml	气流量/(μl/s)	测试持续时间/s	测出容积/ml
17～33	3000	50～100	67～167	600	40～100
33～67	1500	50～100	167 以上	240	40 以上

⑤ 由于透气度与恒定压差和测定时间有良好的正比关系，因此必要时可以选择其他测定时间，但要在报告中注明。

⑥ 如果样品厚度在 0.3 mm 以上，则应将被测试样夹持区以外的边缘密封起来，以防止侧面进气影响结果。这样做时要格外小心，以免影响测试区。

8.19.7　结果计算

每张试片的透气度按下式计算：

$$P_t = \frac{V}{\Delta p \cdot t}$$

式中　P_t——肖伯尔透气度，μm/Pa·s；

V——测定时间内通过试样的空气体积，ml；

Δp——试样两边压差，kPa；

t——测定时间，s。

8.20　纸和纸板透气度的测定（葛尔莱法）

8.20.1　定义

透气度是指在单位压差作用下，单位时间内通过单位面积试样的平均气流量，以微米每帕斯卡秒表示[1 ml/(m²·Pa·s)=1 μm/(Pa·s)]。

8.20.2　原理

浮于外筒密封油中的内圆筒，依靠其自身的质量平稳下降而压缩筒内的空气，迫使其透过试样，从而测定一定容积的空气透过试样所需要的时间求得透气度。显然，空气透过试样的阻力越大，透过一定空气量所需要的时间就越长，其透气度就越小。反之，透气度越大。

8.20.3　仪器

8.20.3.1　葛尔莱试验仪

由以下几部分组成，简图如下。

(1) 测试部分　由一个外圆筒和一个内圆筒组成。外圆筒高 254 mm，内径 82.6 mm。外圆筒内装有一定量的密封油[在 38 ℃时，密度约 0.86 g/ml，动力黏度 10～13 mm²/s

（相当于 60～70 s 赛氏度），油的闪点不小于 135 ℃]。内圆筒高 254 mm，外径 76.2 mm，内径 74.1 mm，其质量为（567±0.5）g。内筒上刻有 50 ml 单位的刻度，总量程 350 ml。

（2）夹持装置　由上、下夹环和衬垫组成。夹环用于夹持试样用，其中间有孔，与圆筒相通，外径为 28.66 mm（面积约为 6.45 cm^2）。上夹环下面垫的衬垫是由一片薄而又有弹性的具有抗油和抗氧化的材料制成的，且要有光滑的表面。衬垫的厚度 0.70～1.00 mm，内径为（28.6±0.1）mm（面积 6.42 cm^2），外径（34.9±0.1）mm。衬垫的口径与夹板上的板槽准确匹配。为了保护衬垫和使用时能对准，要将衬垫紧贴到板槽里去。此板槽是与其相对的夹板的圆孔同心。板槽内径（28.41±0.04）mm，深度（0.45±0.05）mm。为了便于衬垫的套入和贴紧，板槽外径取（35.2±0.1）mm。下夹环上有四个圆孔，测试时置于仪器的台座上。

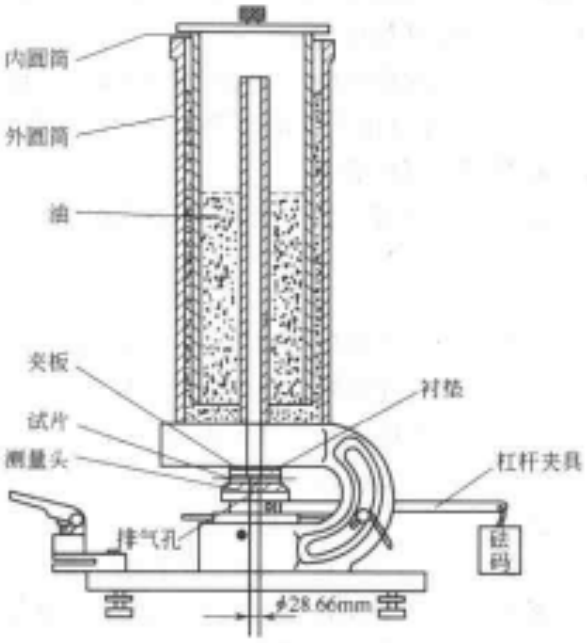


图 8-19　葛尔莱试验仪结构简图

8.20.3.2　辅助设备

秒表或电动计时仪，精确到 0.2 s。

8.20.4　仪器校准

仪器密封性的校准。在夹环间夹一块薄而平滑的不透气的金属或橡胶薄片，按透气度的测试方法进行测试，若时间 5 h 气体泄露不超过 50 ml，则表示仪器的密封性能符合要求。否则，应用一片软橡胶代替硬面材料重复上述检查，若在夹板处没有发现漏气，则应查找别的漏气处，并用氯丁橡胶或其他黏合剂密封漏气的部位。

8.20.5　实验准备

① 按照标准方法进行取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 裁取试样 50×50 mm，不少于 10 张。

④ 在标准温湿度条件下进行测试。

8.20.6　实验步骤

① 将仪器调准水平，圆筒便成垂直，将油灌入外圆筒内约至 120 mm 深，以达到筒内壁上环形标志为准。

② 提起内圆筒，让其上部凸缘被托架托住。

③ 置 50 mm×50 mm 的试样于夹环间，夹紧。

④ 移开托架，放下内圆筒至悬浮状态。当内圆筒平稳地下移时，从零点开始计时，测定头两个 50 ml 间隔（即从 0～100 ml 的间隔），通过外圆筒边缘时所需时间秒数，准确到 0.2 s。

⑤ 对于较难透气的纸或纸板，读数可取第一个 50 ml 的间隔。而对于疏松或多孔性的

纸张，可对较大的空气容积进行计数。如果在零点之前，未能达到内圆筒的平稳移动，可以从 50 ml 刻度开始计时。

注：应避免仪器的振动，因为这将增加空气的过滤速度。

⑥ 实验时应作 5 张正面朝上和 5 张反面朝上的测定。

8.20.7 试验结果

按下式计算每一测得时间相应的透气度，取两位有效数字：

$$P=\frac{1.27V}{t}$$

式中 P——纸或纸板的透气度，μm/(Pa·s)；

V——透过纸张的空气量，ml；

t——通过体积空气的时间，s；

1.27——实验系数。

注：1. 以上公式均以平均压差 1.23 kPa 和测试面积 6.42 cm^2 作为计算基准。

2. 因为 P 与 t 为非线性关系，故不能用 t 的平均值计算 P 的平均值。

若有必要计算标准差和变异系数，应根据上述公式逐一算得 P 值后再计算。

如果通过纸页的平均透气阻力 t（s/100 ml）在两个方向上有明显的差别而又需在报告中表示，则应在每个方向各作 10 次的试验，并分别报出其结果。

8.21 纸和纸板印刷表面强度的测定（摆或弹簧加速法）

8.21.1 定义

（1）拉毛 在印刷过程中，当油墨作用于纸或纸板表面的外向拉力大于纸或纸板表面的内聚力时，引起表面的剥裂。对于未涂布纸或纸板，此种剥裂形式一般是表面起毛或撕破。对于涂布纸或纸板则主要是表面掉粉或起泡分层甚至纸层撕破。

（2）印刷表面强度 以连续增加的速度印刷纸面，直到纸面开始拉毛时的印刷速度，以 m/s 表示。

8.21.2 原理

用标准拉毛油在恒压下以连续增加的速度印刷一纸条，以纸面开始发生拉毛时的最小印刷速度评价纸的印刷表面强度，此速度越高，印刷表面强度越好。

8.21.3 仪器和材料

8.21.3.1 仪器结构

见图 8-20 所示，该仪器是模仿印刷机工作的一种小型测试仪，其主体包括两部分，即：油墨分布仪和印刷测试仪。

（1）油墨分布仪

油墨吸管：2 ml，刻度 0.01 ml。

聚氨酯树脂辊：直径 60 mm，长 144 mm。

主动铬辊：直径 94 mm，长 144 mm，转速 50 r/min。

从动铬辊：直径 107 mm，长 155 mm。

小型分布传动辊：直径 48 mm，长 35 mm。

油墨盘：宽 10 mm，直径 65 mm，4 个。

（2）印刷测试仪

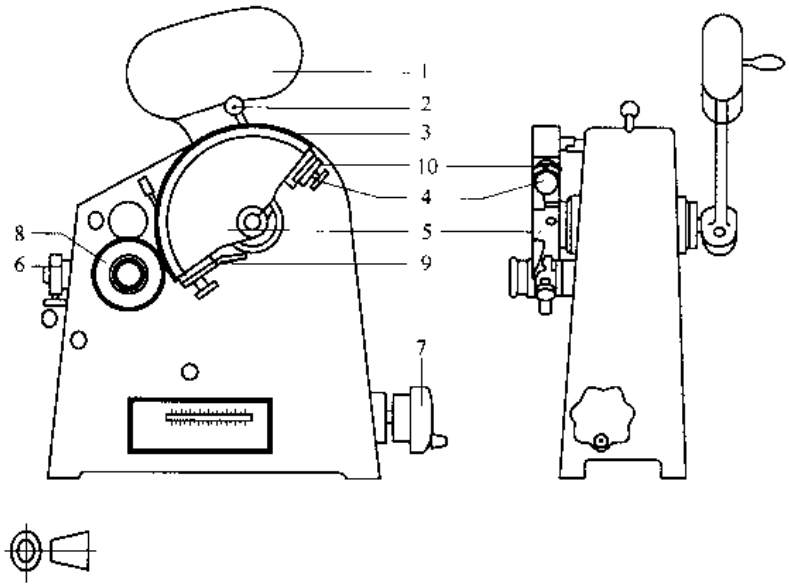


图 8-20　摆式 IGT 印刷适应仪

1—摆；2—手柄；3—衬垫；4—衬垫夹张紧螺杆；5—扇形体；6—移动印刷盘的把手；7—调节印刷压力的把手；8—印刷盘；9　衬垫夹和试验纸条夹；10—锁紧螺母

印刷扇形体：宽 22 mm，半径 85 mm。

摆锤：仰角 165°，摆速 0～116 cm/s。

弹簧加速器：A 速 0～250 cm/s；B 速 0～300 cm/s；C 速 0～350 cm/s。

印刷压力装置：0～750 N 即 0～75 kg。

8.21.3.2　其他材料

① 标准衬垫。厚度（1.5±0.1）mm，分纸垫和胶垫两种。纸垫用于凸版印刷试样，胶垫用于胶版印刷和凹版印刷试样。

② 标准拉毛油。低、中两种黏度拉毛油。

③ 标准拉毛观测灯。光源入射角为 75°，观测孔观测角为 30°。

④ 印刷速度和纸条印刷位置关系图，以便查出印区每一点的印速。

⑤ 石油醚或溶剂汽油、培养皿、软毛刷、不掉毛的柔软纱布，用于清洗拉毛油。

8.21.4　实验前准备

① 按照标准方法采样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 裁样。从样品上裁取（250～270）mm×22 mm 的试样正反面各不少于 5 条，长向为试样纵向，分别对正反面做出标记。

④ 衬垫的固定和张紧。旋转扇形体使其夹子 9 位于对应手柄 2 的位置，将衬垫 3 平直地放在扇形体上，前端用夹子夹紧，把衬垫的另一端（纸垫的上面两层）插入张紧轴 4 处。转动扇形体处于印刷起始位置，并同时把衬垫铺平。松开张紧轴的锁紧螺母 10，按顺时针方向旋转该轴的滚花螺杆，拉紧衬垫（纸垫的上面两层），抓住螺杆直到锁紧螺母 10 为止。衬垫如有损坏需及时更换。

⑤ 印刷压力的调节。根据需要，选择弹簧加速器的速度（A、M、B）；在扇形体上夹上试验纸条，使之平贴在衬垫上。顺时针方向把把手 6 扳到头，在轴上插入一个没有上油墨

的印刷盘，把扇形体转到起动位置，逆时针方向将把手 6 扳到底。根据需要旋转把手 7 调节印刷压力，使读数为 215 N 或 343 N（490 N）。

8.21.5 试验步骤

① 试验条件。所有试验均应在标准大气条件下进行，要保证仪器与试验器材均与标准温度条件达到平衡。为了达到较高的测试准确性，将实验室的温度条件最好控制在（23±0.5）℃范围内。

② 装试样。把试样夹在夹子上，并保证使纸条与衬垫相平行，转动扇形体至起动位置。

③ 印刷盘的准备。首先把标准拉毛油吸入注墨管，注意勿吸入空气。如果在使用注墨管注拉毛油后，发现拉毛油自行涌出，说明注墨管内混入空气。应清除注墨管内全部拉毛油，然后再重新注入。

试验前先用软毛刷沾石油醚或溶剂汽油刷洗油墨分布仪上的大小匀墨辊和印刷盘，用卫生纸或软布沾石油醚或溶剂汽油擦洗油墨分布仪上金属滚筒。

用注墨管把 1 ml 拉毛油沿油墨分布仪滚筒轴向均匀施加到前滚筒上。匀墨至少 8 min 后，把两印刷盘同时放到油墨分布仪聚氨酯树脂辊上上墨，上墨时间为（90+3）s。

④ 印刷试样。把上了油墨的印刷盘插入印刷仪器的轴上，直到位置合槽。逆时针转动把手 6，使印刷盘与试样接触。扳动手柄 2，完成一次印刷。

⑤ 拉毛的判定。标出纸条印迹最初（静止）的接触面中心，作为印刷的起始点（端部宽约 5 mm 深色印迹的中间位置）。把印后试样马上放在标准拉毛观测灯下，通过观测孔观测拉毛情况。以纸面开始连续成片拉毛作为拉毛的开始点，并做出标记，然后在速度-压力曲线表中查出试样的印刷表面强度。对于纸板的起泡分层可通过印刷面朝里弯曲印样观测。记录测定值及拉毛的类型。

注：若所采用的印刷速度未使试样起毛，就要换用高速度印刷。如果最高速度仍不能使试样起毛，则换用高黏度的拉毛油，再从低速到高速进行测试。若所用的拉毛油的黏度在 20 mm 以内就开始起毛，就要换用低黏度的拉毛油，或者降低印刷速度进行测试。

⑥ 每印完一条试样，用沾有石油醚或溶剂汽油的卫生纸或软布擦净印刷盘，待干燥后继续上墨印刷。每印 10 条之后，用油墨管在打墨机上沿滚筒轴向均匀补加 0.16 ml 拉毛油，分布均匀后继续对印刷盘上墨，补加油墨分布时间：20 世纪 70 年代前打墨机不少于 3 min；70 年代后打墨机不少于 45 s。

待测试 50 条试样后应予全部清洗，重新上拉毛油，然后再进行测试。

⑦ 正反两面至少各印 5 条试样（单面印刷纸只测印刷面）。完成试验后把印刷盘和打墨机擦洗干净。

8.21.6 结果计算

试样的表面强度分别以纵向的正、反面的算术平均值报告结果，并报出最大值和最小值，以 m/s 表示。

计算结果取三位有效数字。

报告应注明油墨黏度、印刷压力、仪器型号和印刷速度范围。

8.22 纸浆、纸及纸板漫反射因数测定法（漫射/垂直法）

漫反射因数的测量可用于求得以下光学性质：纸浆、纸及纸板的蓝光漫反射因数（蓝光白度）；纸的不透明度；纸浆、纸及纸板的光散射和光吸收系数；纸及纸板颜色等。

8.22.1 定义

(1) 反射因素 R 由一物体反射的辐通量与同样条件下完全反射漫射体所反射的辐通量比率，以百分数表示。

(2) 内反射因数 R_∞ 试样层厚度达到漫反射因数不随厚度增加而提高时的反射因数。

(3) 一级参比标准 在全光谱范围内反射值等于1的理想均匀完全反射漫射体。由标准化实验室用可测量绝对漫反射因素的仪器实现。对于荧光白度亮度标定和传递的一级参比标准，用严格符合国家标准规定的基准仪器实现，仪器光源必须尽可能合 D_{65} 照明体的光谱功率分布。

(4) 二级参比标准 标准化实验室根据一级参比标准测量标定的传递标准。授权的实验室用该标准标定其基准仪器。

(5) 三级参比标准 授权的实验室用经二级参比标准标定过的基准仪器测试标定的标准。工作实验室采用这些标准校准所用的仪器和工作标准。

8.22.2 标准量值传递的基本条件

8.22.2.1 基准仪器

授权的实验室必须使所用的基准仪器保持最佳的工作状态。一定要定期交换三级参比标准校准各地的基准仪器。基准仪器的性能参数如下。

(1) 几何条件 以积分球对试样漫射照明，积分球直径不小于 100 mm。球内孔隙面积的总和不超过球面积 10%。试样孔直径不小于 20 mm。

试样面的法线和观测光束的轴线之间夹角为 8°，观测轴线和观测光线间的最大夹角为 2.5°±0.2°。

在与试样面法线呈 8°角的观测孔相对应的方向开设可打开或关闭的光泽吸收器。

(2) 光谱特性 模拟 D_{65} 光源照明，特别是有与 D_{65} 光源同样丰富的紫外线含量。定期用带荧光的标准板对仪器光源的光谱特性进行校准。

仪器装有紫外线截止滤光片，截止范围为小于 400 nm 的波段。

仪器接收器、积分球和滤光片的光谱特性应符合各项有关光学性质测定方法的规定。

仪器的线性误差不超过 0.3%。

8.22.2.2 二级参比标准

① 为标定授权实验室基准仪器刻度的上限，要用二级参比标准，这些标准可使用硫酸钡或氧化镁压片。压制硫酸钡和氧化镁片的方法如下。

a. 设备及材料

ⓐ 硫酸钡或氧化镁应具有最高纯度，其反射因数应在标准化实验室之间校准。

ⓑ 压粉器将适量硫酸钡或氧化镁粉末压成直径不小于 40 mm、厚 5 mm 的压片，其表面平直而无光泽。

ⓒ 瓷匙。

ⓓ 合成纤维软刷。

ⓔ 无荧光成分的合成洗涤剂。

ⓕ 丙酮，分析纯。

b. 硫酸钡或氧化镁压片的制备 仔细地清洗并干燥压粉器的各个部件，用瓷匙将适量硫酸钡或氧化镁粉移入组合好的压粉器内，按操作说明书规定把粉末压成压片。从压粉器中取出压片，在低角度照射和观察条件下检查表面质量。其表面应平直，无光泽部分，无凹陷

或凸起情况。

制备2～3片压片，制备完压片必须仔细清洗压片器的各个部件。特别是毛玻璃表面，要用蒸馏水和合成洗涤剂刷洗，然后在蒸馏水中彻底清洗，最后用丙酮冲洗，风干。合成洗涤剂软刷应专用，不用时保存好以防污染。

硫酸钡或氧化镁贮存瓶一定要密封，从瓶中取出的粉末不许再放回瓶内。

肉眼检查合格的压片再用仪器检查其反射因数的均一性，各片的反射因数之差应在0.1%之内，相差较大表明制备不当。

c. 硫酸钡或氧化镁的性质。同一贮存瓶的硫酸钡或氧化镁正确制成的压片反射因数之差不大于0.1%。同一贮存瓶硫酸钡或氧化镁制片的反射因数同瓶上标记的值应一致。在无灰尘污染（保存在干燥器内）的情况下，压片在制成两周内反射因数应无变化。在空气相对湿度适当变化的条件下压片的反射因数无变化。

② 为标定基准仪器的荧光白度量值，要用含荧光增白剂和相同材料不含荧光增白剂的两块二级参比标准。

8.22.2.3　三级参比标准

授权的实验室应定期标定和发放三级参比标准，并附有基准仪器的精确标定值，以适应不同被测项目的要求。三级参比标准应具有以下特点。

① 不同反射因数的纸样或毛面陶瓷板（不含荧光增白剂）。

② 加有荧光增白剂的白板和相同材料不加荧光增白剂的白板。

③ 不同颜色的色板。

④ 在精心保护下，在规定的期限和规定的仪器精度范围内，其反射因素不变化。

⑤ 洁净、不透明并有均一的反射因素。

⑥ 表面平直，除特殊用途外将无高光泽。

8.22.2.4　工作标准

毛面陶瓷板、乳白玻璃板等可用于工作实验室仪器的常规校准。

8.22.2.5　绝对反射因数不大于0.1%的黑筒，用于校准仪器的零点。

8.22.3　工作实验室仪器及工作标准的标定方法

① 工作实验室所用的反射光度计与（8.22.2）所介绍的基准仪器几何光学特性基本相同。

② 两片毛面陶瓷板或乳白玻璃板，一块作为工作标准板，一块作为工作标准板的控制板，分别用三级参比标准进行标定。为保证高准确性的测试，应用不同漫反射因数的三级参比标准进行标定。以对应于各个三级参比标准标定数值的平均值作为标定值，对应于各个三级标准的标定值之差不得超过0.3%。

a. 工作标准板的标定。用三级标准的标定，将测量用的滤光片插入光束中，根据仪器厂提供的说明书进行操作。对照二级标准测定出工作标准的反射因数，精确至0.1%，对工作标准的控制板重复这个程序。

当从试样孔移出硫酸钡或氧化镁标准时，要用一块洁净的干布除去任何黏附在接触面上的粉末，以防粘到以后应用的工作标准上。

b. 工作实验室每两月从授权实验室获取一次三级标准。每月用三级标准校定一次工作标准和工作标准的控制标准。每周擦拭一次工作标准，再用控制标准标定一次。如工作标准漫反射因数有任何变化，按程序进行清洗，如洗后仍有变化，用三级参比标准再对两块板进

行标定。

c. 工作标准的清洗。用蒸馏水、合成纤维软鬃刷和无荧光洗涤剂对板面进行刷洗。用蒸馏水彻底清洗后，再用乙醇清洗，并烘干至测定漫反射因数无变化为止。

8.22.4 试验步骤

根据测量漫反射因数有关测试项目标准方法的具体规定取样、测试、计算和报告测定结果。

8.23 纸及纸板白度测定法（漫射/垂直法）

本方法以 D_{65} 光源、漫射/垂直照明观测条件下纸及纸板对主波长 457nm 蓝光的反射因数（%）表示白度测试结果。对含有荧光增白剂的试样，亦可测定计算出荧光增白效果即荧光白度。白度的测定分不含荧光增白剂试样测定法和含荧光增白剂试样测定法两部分。

8.23.1 不含荧光增白剂试样测定法

适用于不含荧光增白剂的近白色纸及纸板试样。

8.23.1.1 定义

(1) 反射因数 R 见 8.22.1。

(2) 内反射因数 R_∞ 见 8.22.1。

(3) 蓝光反射因数 R_{457} 用符合相关规定的反射光度计（白度计）在主波长（457±0.5)nm 蓝光条件下测定的内反射因数。

8.23.1.2 仪器

(1) 反射光度计 仪器的光谱和几何特性等同 8.22 的反射光度计。

(2) R_{457} 滤光片 该滤光片与仪器的光源、透镜、积分球壁和接受器的光谱特性相匹配，给出主波长（457±0.5）nm、半波宽 44 nm 的光谱分布特性。

(3) 工作标准板 不含荧光增白剂，反射因数不大于 0.1%。

8.23.1.3 试样的制备

① 按标准方法进行取样。

② 从抽取的纸页上切取 150 mm×75 mm 的矩形试片不少于 10 片，其总厚度应达到反射因数不再随层数的增加而提高的程度。各试片均正面向上叠成一叠，上下各衬一张试片加以保护，防止弄脏和不必要地受光照或热辐射。

8.23.1.4 试验步骤

① 按照仪器说明书，接通仪器和光源，经过一段时间稳定后，在仪器反射光束中插入 R_{457} 滤光片，用标准黑筒和工作标准板标定仪器的零点和刻度值。

② 从试样叠上取下保护层，把试样放在测试孔上，测试最上面一层在 D_{65} 光源照明下反射因数 R_{457}，精确至 0.1%反射因数。取下最上面一层试样放在纸叠底部，重复测试第二张试片的反射因数，然后以同样方法依次测试不少于 5 张试片。如需测试反面，则翻过纸叠，重复上述操作。

8.23.1.5 试验结果的计算

求出正面和反面试样 R_{457} 的算术平均值，精确到小数点后一位。

8.23.2 含荧光增白剂的测定法

适用于含荧光增白剂的近白色纸及纸板试样。

8.23.2.1 定义

(1) 反射因数 R 由一物体反射的辐通量与同样条件下完全反射漫射体所反射的辐通量之比，以百分数表示。

(2) 内反射因数 R_∞ 试样层厚度达到反射因数不再随厚度增加而提高时的反射因数。

(3) 蓝光反射因数 R_{457} 用符合相关规定的反射光度计（白度计）在主波长（457±0.5）nm 蓝光条件下测定的内反射因数。

注：由于荧光增白剂反射所附加的蓝光会使此值大于 100%。

(4) 反射因数 R_f 模拟 D_{65} 光源照明条件下试样的蓝光反射因数。

反射因数 R_c 在模拟 D_{65} 光源但用紫外截止滤光片除去小于 400 nm 紫外部分的照明条件下试样的蓝光反射因数。

(6) 荧光白度 F 反射因数中凡可直接归因于荧光增白剂增白作用的部分。

(7) 荧光增白剂 FWA 一种渗入或渗在近白色基体材料时，能因可见光谱蓝色区间的荧光而引起目视增白效应的粉剂。

8.23.2.2 仪器

(1) 反射光度计 仪器的光谱和几何特性等同 8.22 的反射光度计。

(2) R_{457} 滤光片 该滤光片与仪器的光源、透镜、积分球壁和接受器的光谱特性相匹配，给出主波长（457±0.5）nm、半波宽 44 nm 的光谱分布特性。

(3) 紫外截止滤光片 可除去小于 400 nm 紫外线，但又对白色非荧光试样的反射因数无明显影响。

(4) 三级荧光标准白板 为了对含有荧光增白剂试样反射因数 R_f 修正成标准值 R_{457} 所需的白板，板内加有相对稳定的荧光增白剂。

(5) 三级无荧光标准白板 与三级荧光标准白板相同材料但不加荧光增白剂的白板。

(6) 标准黑筒 反射因数不大于 0.1%。

8.23.2.3 试样的制备

① 按标准方法进行取样。

② 从抽取的纸页上切取 150 mm×75 mm 的矩形试片不少于 10 片，其总厚度应达到反射因数不再随层数的增加而提高的程度。各试片均正面向上叠成一叠，上下各衬一张试片加以保护，防止弄脏和不必要地受光照或热辐射。

8.23.2.4 仪器的标定

目前还没有一种与 CIE 定义的照明体 D_{65} 完全相符的光源。但标准化实验室使其所用光源校准到与照明体 D_{65} 的光谱功率相符合还是可能的。因此，只要标准化实验室向下传递荧光标准板和与之相应的非荧光标准板的量值，便可通过以下方法实现含荧光增白剂试样白度测定值的标准化，把光源问题造成的测试误差缩小到最低程度。

① 按照仪器说明书，打开仪器电源开关，经过一段时间稳定后，在反射光束中插入 R_{457} 滤光片，分别用标准黑筒和三级非荧光标准板校准好仪器的零点和刻度值。然后把三级荧光标准板放于测试孔，测试出全模拟 D_{65} 光源照明下的蓝光反射因数 S_f。

② 在入射光束中插入紫外截止滤光片，再次用标准黑筒和三级非荧光标准校准好仪器的零点和刻度值之后，把三级荧光标准放于测试孔，测试出消除紫外条件下的蓝光反射因数 S_c。

③ 由三级非荧光标准板的蓝光反射因数标定值 N 和荧光标准板的蓝光反射因数标定值

S，用下式计算定标因子 A 和 B：

$$A=\frac{S_f-S}{S_f-S_c}$$

式中 A——仪器光源紫外含量定标因子；

S_f——在全模拟 D_{65} 光源照明下，荧光标准板的反射因数测量值；

S_c——在加紫外截止滤光片消除紫外线后荧光标准板的反射因数量值；

S——在全 D_{65} 光源照明下，荧光标准板反射因数的标定值。

$$B=\frac{S-N}{S_f-S_c}$$

式中 B 仪器光源和紫外截止滤光片的定标因子；

N——在全 D_{65} 光源照明下三级非荧光标准板的反射因数标定值。

8.23.2.5 试验步骤

① 在反射光束中插入 R_{457} 滤光片，用标准黑筒和三级非荧光标准板校准仪器的零点和刻度值。

② 从试样叠上取下保护层，把试样放在测试孔上，测试最上面一层试样全模拟 D_{65} 光源照明下的反射因素 R_f，读数精确到 0.1%反射因数。取下最上面一层试样放在纸叠底部，重复测试第二张纸样的反射因数，然后用同样方法依次测试不少于 5 个试片。如需测反面，则翻过纸叠重复上述操作。

③ 在入射光束中插入紫外截止滤光片，用标准黑筒和三级非荧光标准分别校准好仪器的零点和刻度重复 2 操作，测试试样在模拟 D_{65} 光源消除紫外线照明下的反射因数 R_c，精确至 0.1%反射因素。

8.23.2.6 试验结果的计算

分别求出试样正、反面的平均 R_f 和平均 R_c，把两平均值代入下面的公式计算蓝光反射因数即白度值 R_{457}。

$$R_{457}=R_f-A(R_f-R_c)$$

必要时代入下式计算荧光白度值 F：

$$F=B(R_f-R_c)$$

8.24 纸不透明度和透明度的测定法（纸背衬）

此方法适用于近白色的含荧光增白剂或不含荧光增白剂的纸张试样。

8.24.1 定义

（1）反射因数 R 由一物体反射的辐通量与同一条件下完全反射漫射体所反射的辐通量之比，以百分数表示。

（2）反射因数 R_0 单层试样背衬黑筒时的反射因数。

（3）内反射因数 R_∞ 厚度达到反射因数不再随厚度增加而提高时试样的反射因数。

（4）纸的不透明度 带黑背衬的单层纸的反射因数 R_0 与同一试样的内反射因数 R_∞ 的百分比。

8.24.2 仪器

① 反射光度计。

② 工作标准白板。

③ 标准黑筒。反射因数不大于 0.5%。

8.24.3 试样的制备

① 按照标准方法取样。

② 从抽取的纸页中切取 100 mm×100 mm 正方形试片不少于 10 片。试样的一边为纸的纵向，均正面向上叠成一叠，其总厚度应达到反射因数不再随试片层数增加而提高的程度。纸叠上下各衬一张试片加以保护，防止弄脏和受光照或热辐射。

8.24.4 仪器的校准

① 按照仪器说明书，在入射光束和反射光束中分别插入相应的滤光镜，打开仪器电源开关。

② 按规定时间预热后，分别用工作标准白板和标准黑筒校准仪器。

8.24.5 测定程序

① 从试样叠上取下保护层，测试最上面一层试样的内反射因数 R_∞，读数精确至 0.1%。取下最上面一层试样放在纸叠底部，重复测试第二张试片，然后用同样方法依次测试不少于 5 张试片。翻过纸叠，重复上述操作，以测定试样反面的内反射因数 R'_∞。

② 对已测试内反射因数 R_∞ 的试片，均单层背衬标准黑筒。分别测试各试片正反面的反射因数 R_0。

8.24.6 结果的计算

分别计算试样正面和反面 R_∞ 和 R_0 的平均值。用下式分别计算正面和反面试样的不透明度。

$$\text{不透明度}=\frac{R_0}{R_\infty}\times 100\%$$

$$\text{透明度}=100\%-\text{不透明度}$$

如正反面测量结果之差大于 0.5%，则分别报告正反面不透明度和透明度值。如小于 0.5%，则报告正反面的平均值，报告结果准确至 0.5%。

注：因分别计算每张试片不透明度的方法和以所有试片平均 R_0 和 R_∞ 计算不透明度的方法，两计算结果相差甚微，可略去不计，为简便，采取后者计算方法。

8.25 纸及纸板颜色测定法（漫射/垂直法）

此方法仅适用于无荧光染料的纸及纸板。为提高测试精度，对染色试样最好采用与试样颜色临近的标准板校准仪器后进行测试。

8.25.1 定义

(1) 反射因数 R　由一物体反射的辐通量与同一条件下完全反射漫射体所反射的辐通量之比，以百分数表示。

(2) 内反射因数 R_∞　试样层厚度达到反射因数不再随厚度增加而提高时的反射因数。

(3) 三刺激反射因数 R_x、R_y、R_z　采用符合国家标准规定的光电积分色度计，在 CIE1964 补充标准色度系统光谱特性条件下测定的反射因数。

(4) CIE 1964 补充标准色度系统　由 CIE1964 年所规定的色匹配函数值 $\bar{x}_{10}(\lambda)$、$y_{10}(\lambda)$、$\bar{z}_{10}(\lambda)$ 表示的色度系统，也叫做 10°视场 X_{10}、Y_{10}、Z_{10} 色度系统。

(5) 三刺激值　在三色系统中，与试验光达到色匹配所需的三种原刺激的量，这个量叫做试验光的三刺激值。在 X_{10}、Y_{10}、Z_{10} 色度系统中，用 X_{10}、Y_{10}、Z_{10} 表示三刺激值。

(6) 色品坐标　各刺激值与三刺激值总和之比，在 X_{10}、Y_{10}、Z_{10}色度系统中，用 x_{10}、y_{10}、z_{10}表示色品坐标。

(7) CIELAB表色系统和色差公式　国际照明委员会（CIE）1976年推荐的在视觉上近似均匀的色空间和相应的色差公式，分别用 $L^*a^*b^*$ 和 ΔE^*_{ab}表示。

(8) 明度指数　在视觉上近似均匀的三维色空间中，表示物体色明度值的坐标，L^*值为0时表示对光全吸收的黑体，L^*值为100表示对光全反射的纯白物体。

(9) 色度指数 a^*b^*　在视觉上近似均匀的三维空间中，表示色度的坐标。a^*为正值表示偏红程度，负值时表示偏绿程度，b^*为正值表示偏黄程度，负值时表示偏蓝程度。

(10) 彩度 C^*_{ab}　表示物体色纯度或饱和程度。

(11) 色相角 h^*_{ab}　在物体色相为360°范围内被测色的角度。角度0°为红，90°为黄，180°为绿，270°为蓝。

8.25.2　仪器

① 光电积分式色度计。可测定三刺激反射因数 R_x、R_y、R_z，其几何和光谱特性应符相关规定。

② 仪器的光源、积分球、透镜、滤光片和接收器匹配的总的光谱特性符合CIE标准 D_{65} 光源10°视场三刺激值 X_{10}、Y_{10}、Z_{10}的测定条件。

③ 工作标准。对于近白试样可采用白色工作标准板，对于染色试样最好采用与试样颜色接近的色工作标准板。工作标准板的标准值应定期用授权实验室发放的三级标准校准和标定。

8.25.3　试样的制备

① 按标准方法进行取样

② 从抽取的纸页上切取150 mm×75 mm的矩形试片不少于10片，其总厚度应达到反射因数不再随层数的增加而提高的程度。各试片均正面向上叠成一叠，上下各衬一张试片加以保护，防止弄脏和不必要地受光照或热辐射。

8.25.4　试验步骤

① 按照仪器说明书，分别用标定过工作标准板和黑筒校准仪器的刻度和零点。

② 从试样叠上取下保护层，把试样放在测试孔上，测试最上面一层试样的三刺激反射因数 R_x，读取测定值精确至0.1%。

③ 取下测过的试片放于试样叠下，重复第二片的测试。每份试样最少测5片。如果需要，翻过试样叠，重复测定另一面试样。

④ 测定完反射因数 R_x后重复上述操作对 R_y、R_z进行测试。

8.25.5　试验结果的计算和表示方法

① 由下式计算试样 D_{65} 光源的三刺激值 X_{10}、Y_{10}、Z_{10}：

$$X_{10}=0.768\ 42R_x+0.179\ 71R_z$$

$$Y_{10}=R_y$$

$$Z_{10}=1.073\ 24R_z$$

计算结果修约至0.1%。

② 下式计算试样的色品坐标 x_{10}、y_{10}、z_{10}：

$$x_{10}=\frac{X_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}}$$

$$y_{10}=\frac{Y_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}}$$

$$x_{10}=\frac{Z_{10}}{X_{10}+Y_{10}+Z_{10}}=1-x_{10}-y_{10}$$

计算结果修约至0.01%。

以刺激值Y_{10}和色品坐标x_{10}、y_{10}表示结果。

③ 按CIELAB表色系统，试样的$L^*a^*b^*$值按下式计算：

$$L^*=116Y^*-16$$

$$a^*=500(X^*-Y^*)$$

$$b^*=200(Y^*-Z^*)$$

当$X/X_n>0.008\ 856$时

$$X^*=(X/X_n)^{1/3}$$

$$Y^*=(Y/Y_n)^{1/3}$$

$$Z^*=(Z/Z_n)^{1/3}$$

当$X/X_n<0.008\ 856$时

$$X^*=7.787X/X_n+0.138$$

$$Y^*=7.787Y/Y_n+0.138$$

$$Z^*=7.787Z/Z_n+0.138$$

X_n、Y_n、Z_n为完全反射漫反射体的三刺激值，在D_{65}光源100视场条件下$X_n=94.81$，$Y_n=100.00$，$Z_n=107.34$。

④ 试样间CIELAB表色系统中的色差（ΔE^*_{ab}）按下式计算：

$$\Delta E^*_{ab}=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

式中 ΔE^*_{ab}——两被测试样之间的总色差；

ΔL^*——两被测试样明度指数L_1^*和L_2^*之差：$\Delta L^*=L_2^*-L_1^*$；

Δa^*b^*——两被测试样明度指数$a_1^*b_1^*$和$a_2^*b_2^*$之差：

$$\Delta a^*=a_2^*-a_1^*$$

$$\Delta b^*=b_2^*-b_1^*$$

⑤ 如果需要，可通过下式计算试样的明度差ΔL^*、彩度C^*_{ab}和彩度差ΔC^*_{ab}、色相角h^*_{ab}和色相差ΔH^*_{ab}：

$$\Delta L^*=L_2^*-L_1^*$$

$$C^*_{ab}=(a^{*2}+b^{*2})^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta C^*_{ab}=C^*_{ab2}-C^*_{ab1}$$

$$h^*_{ab}=\arctan(b^*/a^*)$$

$$\Delta H^*_{ab}=[(\Delta E^*_{ab})^2-(\Delta L^*)^2-(\Delta C^*_{ab})^2]^{\frac{1}{2}}$$

注：若h^*_{ab}增加时，ΔH^*_{ab}定为正值、反之h^*_{ab}减少时ΔH^*_{ab}定为负值

8.26 纸和纸板尘埃度的测定法

8.26.1 定义

(1) 尘埃 纸面上在任何照射角度下，能见到的与纸面颜色有显著区别的纤维束及其他

杂质。

(2) 尘埃度　每平方米面积的纸或纸板上，以具有一定面积的尘埃的个数表示或以每平方米面积的纸或纸板尘埃的等值面积（mm^2）表示。

8.26.2　仪器

尘埃度测定器见图 8-21 所示。包括以下几部分。

① 照明装置。20 W 日光灯，照射角应为 60°。

② 可转动的试样板。乳白玻璃板或半透明塑料板，试样板面积为 270 mm×270 mm。

③ 标准尘埃图片。

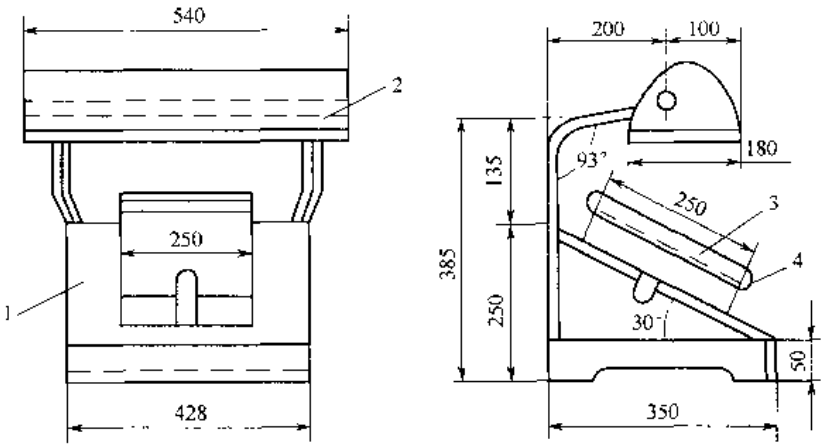


图 8-21　尘埃度测定仪

1—台案；2—荧光灯；3—记数台；4　开关

8.26.3　实验步骤

① 按照标准方法进行取样，并切取试样 250 mm×250 mm 至少四张。

② 将一张试样放在可转动的试样板上，用板上四角别钳压紧，在日光灯下检查纸面上肉眼可见的尘埃，眼睛观察时的明视距离为 250～300 mm，用不同标记圈出不同面积的尘埃。用标准尘埃图片鉴定纸上尘埃的面积大小。也可采用按不同面积的大小，分别记录同一面积的尘埃个数。

③ 然后将试样板旋转 90°，每旋转一次后将新发现的尘埃加以标记，直到返回最初的位置为止，然后再照上面方法检查试样的另一面。

④ 按上述步骤测定其余 3 张试样。

表 8-6　纸张尘埃度的表示方法

组　别	尘埃面积 mm^2
1	≥2.0
2	≥0.5～2.0
3	≤0.3

8.26.4　试验结果

按表 8-6 分组计算出每一张试样正反面每组尘埃的个数，若单面使用的纸张则仅测使用面的尘埃，将四张试样合算，然后换算成每平方米的尘埃个数，计算结果取整数。

$$\text{尘埃度 } N_D\ (\text{个}/\text{m}^2) = \frac{M}{n} \times 16 \tag{1}$$

式中　M · · · 全部试样正反面尘埃总数；

n——进行检查尘埃试样的张数。

注：1. 同一尘埃穿透纸页，使两面均能看见时，应按两个尘埃进行计算。

2. 大尘埃及黑色尘埃取 5 m^2 试样进行测定。

按每平方米的尘埃平方毫米数表示时按下式进行计算：

$$\text{尘埃度 } S_D(\text{mm}^2/\text{m}^2) = \frac{\sum a_x \cdot b_x}{n} \times 16 \qquad (2)$$

式中 a_x——某一尘埃面积的个数；

b_x——某一尘埃面积，mm^2；

n——进行检查尘埃试样的张数。

结果精确到一位小数。

8.27 纸浆尘埃度的测定法

8.27.1 定义

（1）尘埃 任何嵌入浆张内，可用反射光或透射光观察到与浆张颜色显著不同的任何杂质。

（2）纸浆尘埃度 以每千克纸浆内所含尘埃总面积（mm^2）或按各类尘埃个数表示。

8.27.2 仪器

① 尘埃测定箱。

② 尘埃标准图。

③ 尖嘴弯头镊子。

④ 纸页成型器。

⑤ 吸水纸或滤布，要求洁净不附着任何杂质或尘埃，以免污染试样。

8.27.3 实验步骤

① 按照标准方法取样，并测其水分（适用于浆板或浆块）或浓度（适用于液体浆）。

表 8-7 纸浆尘埃度的表示方法

组 别	尘埃面积/ mm^2
1	≥5.0
2	1.0～5.0
3	0.1～1.0

② 称取相当于（25.0±1.0）g 的绝干浆样，经解离后在纸页成型器上抄成 200 g/m^2 浆张，加压脱水。

③ 将浆片贴在尘埃测定箱上，借箱内灯光照射，用尖嘴弯头镊子将试样一层层剥下拣出浆中的尘埃，然后对照尘埃标准图上的面积，计算出尘埃的总面积（mm^2）。或按表 8-7 分组统计各组尘埃个数。

8.27.4 结果计算

尘埃度（S_D或 N_D）按以下公式进行计算：

$$S_D = \frac{S_1 \times 1000}{W}$$

式中 S_D——纸浆的尘埃度，mm^2/kg，精确到一位小数；

S_1——所测纸浆拣出的尘埃总面积，mm^2；

W——所测纸浆的质量，g。

或

$$N_D = \frac{n \times 1000}{W}$$

式中 S_D——纸浆的尘埃度，个/kg，取整数；

n——所测纸浆尘埃的个数；

W——所测纸浆的质量，g。

8.28 纸和纸板吸水性的测定法（可勃法）

8.28.1 定义

纸和纸板表面吸水量（Cobb值）是指单位面积的纸和纸板在一定压力、温度下，在规定时间内表面所吸收的水量，以 g/m^2 计。

8.28.2 原理

开始实验前称取试样质量，然后在标准的温度、压力下让试样的一面与水接触一定的时间，随后吸干试样表面吸附的水，称重，试样增加的质量即为吸水量。通常测试面积为 100 cm^2。

8.28.3 仪器和试剂

① 可勃吸收性试验仪。试验所用仪器必须符合下列要求。

a. 金属圆筒内截面积为（100±0.2）cm^2，相应内径为（112.8±0.2）mm，圆筒高为 50 mm，圆筒环面与试样接触部分应光滑。

b. 为了防止水的渗漏，仪器圆筒的盖应加上一层有弹性、但不吸水的胶垫或垫圈。

② 试验应使用蒸馏水或脱离子水。试验过程中水的温度应要保持与周围大气相同的温度（23±1）℃。

③ 吸水装置

a. 吸水纸定量应为 200～250 g/m^2，其吸收高度应为 75 mm/10 min。当吸水纸单层定量小于 200～250 g/m^2 时，可用多层叠加以满足上述要求。

b. 光滑金属平辊。辊宽度（200±0.5）mm，质量应为（10±0.5）kg。

④ 天平。能准确到 0.001 g，量程应适应于称量试样。

⑤ 秒表。可读准至 1 s。

⑥ 100 ml 玻璃量筒。

8.28.4 试验准备

① 按照标准方法取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 将试样裁成 125 mm×125 mm 或直径为 125 mm 的圆形试片 10 张（正反面各 5 张），以保证每张 100 cm^2 的试验。

④ 在标准温湿度下进行测试。

8.28.5 测试

① 用玻璃量筒准确量取 100 ml 蒸馏水倒入可勃吸收性试验仪的金属圆筒中，擦净圆筒环面和试样压盖内表面。

② 将已称好质量的圆形试片安放于圆筒的环形面上，被测面朝着有水的方向，并将试样压盖盖在试样上，使之与圆筒固定在一起。

③ 然后将圆筒翻转 180°，同时开动秒表计时。到达规定的时间后，立刻再将圆筒翻正，迅速松开圆筒并将试样移出放在一张吸水纸上，注意试样吸水面向下。再在试样上面放两张吸水纸，在平整坚硬的台子上用光滑压辊在 4 s 内往返压一次，使试样表面呈无水光泽，把试样取出立即折叠，湿的一面折叠在里面以免水分蒸发，迅速称量，准确至 0.001 g，注意每张试样只能测试一次，不得重复使用。吸水纸只要能保证其吸收性即可重复使用多次。

注：吸水时间是指水与试样接触开始到吸水结束时的时间。这个时间，可根据纸或纸板不同的吸水能力来选择，并与表 8-8 相符合。必要时可延长或缩短时间，但要在试验报告中注明。在吸水结束前 10～15 s 时，将圆筒翻正。

表 8-8　试验时间与移去剩余水时间

推荐的试验时间/s	记号	移去剩余水的时间 s	完成吸水的时间/s
30	$Cobb_{30}$	20±1	30±1
60	$Cobb_{60}$	15±1	60±1
120	$Cobb_{120}$	105±2	120±2
300	$Cobb_{300}$	285±2	300±2
1800	$Cobb_{1800}$	1755～1815	移去剩余水后 15±2

① 每测定 5 次，根据纸的吸水量大小再补加一定量的水。

⑤ 对于用吸水纸吸水后表面仍有过量水或试样本身已被水透过，则应舍弃该试样。若舍弃超过 20%时，应缩短试验时间，直至得出满意结果，但试验时间最短应为 10 s。

8.28.6　试验结果计算

试验结果依据下式计算，以 g/m^2 表示，精确到一位小数。

$$W=(G_2-G_1)\times 100$$

式中　W—— 可勃吸水值；

G_2—— 吸水后试样质量，g；

G_1——吸水前试样质量，g。

8.29　纸和纸板施胶度测定法（墨水划线法）

8.29.1　定义

这里施胶度专指用墨水划线宽度衡量出的纸或纸板抗水性能，以采用标准墨水划线时不扩散亦不渗透的线条最大宽度（mm）表示。

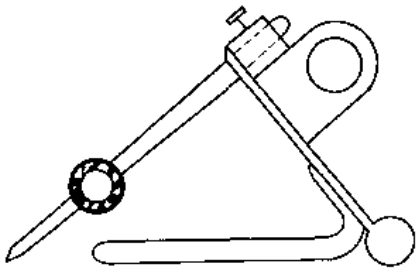


图 8-22　墨水划线器

8.29.2　仪器与墨水

（1）仪器　划线器见图 8-22。

① 直线笔（鸭嘴笔）。采用方圆牌大号尖头直线笔（北京绘图仪器厂）和阔头直线笔。

② 标准图片。印有一些标准宽度线条的胶片。

③ 带有刻度的放大镜。放大倍数为 10 倍，测量距离的刻度分度为 0.05 mm。

（2）标准墨水　采用北京墨水厂生产的标准施胶度测定墨水。

8.29.3　样品采取、制备和处理

① 按标准方法进行取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 将试样切成 150 mm×150 mm 见方的试样，并表明正反面。

8.29.4　试验步骤

① 根据产品标准要求先调整好直线笔或划线器的宽度，并检查直线笔或划线器的两个笔端是否光滑、平行，然后充满墨水，在高施胶度的纸上（如海图纸或双面胶版印刷纸

100 g/m²)划一直线，并立即用滤纸或吸墨纸吸干，用标准图片或放大镜测量线条宽度，直至合适为止。

② 将处理后的试片平铺于一块玻璃板上，将调整好宽度的直线笔或划线器注入墨水，使其墨水含量达到最大限度。

③ 将划线器置于纸上，沿与纸幅纵向呈45°角的方向以10 cm/s速度划一条10 cm长之直线，每划一条线要重新补加一次墨水。如果直接采用直线笔划，则要注意笔与玻璃板保持45°角，并对试样施以轻微压力，以可划出线为准。如果施胶度大于1.5 mm，则应改用阔头直线笔。

④ 划线时直线笔要在线条开始点和结束点各停留1 s。

⑤ 划线时一般以产品标准规定宽度为基准划一条线，然后调整笔的宽度划出小于标准宽度或大于标准宽度的线若干条，并将样品平放在试验台上。

⑥ 待在标准温湿度下风干后，即按“纸张对墨水渗透扩散比较板”鉴定其施胶度。找出最大施胶度宽度，注意线条两端各1.5 cm内不作为鉴定依据。

⑦ 每次测试不少于3张试样，以正反面试验结果全部合格的最大宽度表示纸张或纸板的施胶度。

8.30 纸施胶度的测定（液体渗透法）

8.30.1 试剂和器材

① 三氯化铁（HG3-1085—77）。1%溶液，溶解1.08分析纯三氯化铁于水中，稀释至100 ml。

② 硫氰酸铵（GB 660—78）。2%溶液，溶解2.0 g分析纯硫氰酸铵于水中，稀释至100 ml。

③ 滴瓶。滴管倾斜45°角时，每滴液量为0.06 ml。

④ 培养皿。

⑤ 秒表。

8.30.2 试验步骤

① 按标准方法进行取样。

② 按标准方法进行温湿度处理。

③ 制样。将试样裁成30 mm×30 mm纸样，至少10个试片，并将纸样的四边折起作成一底约为20 mm×20 mm的小船。其中，一半正面朝上，一半正面朝下。

④ 在培养皿内倒入适量的硫氰酸铵溶液，然后将小船浮置于硫氰酸铵溶液的液面上，同时用滴管在小船内滴入1滴三氯化铁溶液，立即开动秒表，至三氯化铁溶液中刚一出现红点时停止秒表，记取时间准确至1 s。

注：操作时，滴管倾斜约45°角，管口距纸面约1 cm。每滴液量约0.06 ml。

8.30.3 结果计算

正反面所有测定值的平均值，及变异系数。

8.31 纸和纸板毛细吸液高度的测定法（克列姆法）

8.31.1 试验原理

试验纸条垂直悬挂并使其下端浸入水中，测量10 min后的毛细吸收高度。试验在标准环境下敞开容器中，毛细吸收高度用高差计或尺子量。

8.31.2 仪器与试剂

① 采用克列姆试验仪，其标尺长度为 200 mm，标尺分度值为 1 mm，见图 8-23。

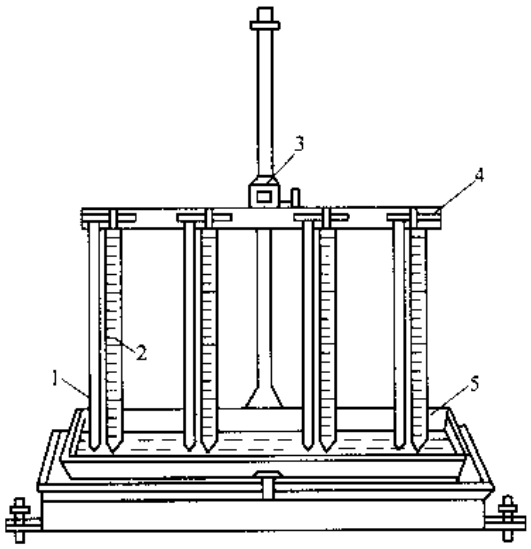


图 8-23 克列姆试验仪

1—试样；2—量尺；3—支柱；4—弹簧夹；5—水盘

② 秒表。可读准至 1 s。

③ 铅笔。最好是耐擦铅笔。

④ 试验用的试剂。蒸馏水或脱离子水，亦可按照产品标准要求的其他溶液。

8.31.3 试验准备

① 按照标准方法进行取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 将采取的试样切成宽 15±0.5 mm、长 250 mm 的试样条，纵横向分别各为5 条。

④ 在标准温湿度的条件下进行试验。

8.31.4 试验步骤

① 将试样条平放在一玻璃板上，在距一端 205 mm 处划一条与长度方向垂直的直线，如果采用其他浸入深度，则此线距端点距离应相应延长。然后将试样夹在夹纸器上，使横线与标尺的 200 mm 刻度对齐。

② 夹好试样后轻轻放下夹纸器的横梁，使纸条垂直插入 23±1 ℃的液体中 5 mm，同时开动秒表计时，从而测定出液面沿试样上升一定距离所需时间或一定时间内液面上升的高度。一般采用 10 min±3 s 内上升高度表示，或者以 s/ mm 或 mm/s 表示。

③ 在读取数字时注意液体上升高度读准至 1 mm，液体上升至一定距离所需时间读准至秒。

④ 如有特殊要求，应对产品标准规定吸液时间。

⑤ 如果液体上升时润湿线倾斜或弯曲，应按平均高度读取结果。多层纸板里外层吸收速度不同时按平均值表示结果。

⑥ 插入液体中的纸条长度，可按产品标准或其他要求适当延长，但要在试验报告中注明。

⑦ 如果试样被卷曲，则可在试样下端悬挂一小夹子，所选用夹子的质量能保证试样垂直插入液体中而又不至于在试样湿润时将它拉长或拉断。

8.31.5 试验结果

计算出纵、横各向纸条的平均值，精确至 1 mm，以 mm/10 min、mm/s 或 s/mm 表示。

8.32 纸和纸板挺度的测定

8.32.1 定义

(1) 挺度 在标准条件下，弯曲一端夹紧的规定尺寸的试样至 15°角时的力或力矩。以 mN 或 mN·m 表示。

(2) 弯曲长度 试样夹和试样片受力位置之间的径向距离。

(3) 弯曲角度 试样片的初始位置与受力后的位置间的夹角。

8.32.2 原理

仪器是根据力矩对转轴中心平衡的原理设计的，其工作原理如下图 8-24 所示。

仪器未启动前，摆和试样处于垂直位置，其中心线与试样和角度盘的中心线三者重合，相当于图中的 OBA 位置。仪器运转时，摆和角度盘顺时针转动，同时角度盘带动推纸架转动，从而使推纸辊对试样产生一个弯曲力矩。当转到摆的中心线和角度盘的中心线的相对夹角为 15°，即试样被弯曲 15°角时停止运转，这时摆的中心线的位置相当于图中的 OA'，试样和推纸辊的位置相当于图中的 OB'，以转轴为中心构成一个力矩平衡系统，即推纸辊作用在试样上的力 F 通过试样夹作用在摆上的力矩 M_1 和重砣的分力 N 作用在摆上的力矩 M_2 形成的平衡力矩。两者力矩数值相等，即：

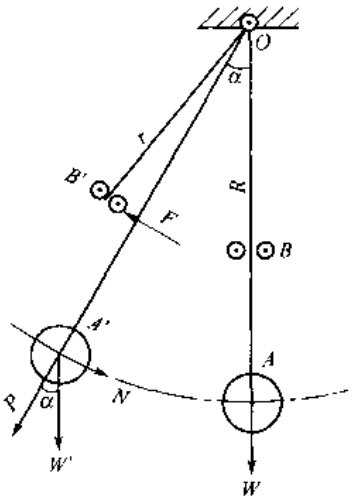


图 8-24 挺度测定原理分析图

W—重砣重量；N，P—摆转到 OA' 位置的重砣重力的分力；OA—轴心到重砣的距离（R）；OB—轴心到推纸辊的距离（r）

$$M_1 = M_2$$

$$M_1 = OB' \quad F = r \cdot F$$

$$M_2 = OA' \quad N = R \cdot N$$

$$\because N = W\sin\alpha$$

$$\therefore M_2 = R \cdot W \cdot \sin\alpha$$

由挺度定义，当试样弯曲 15°角时，其挺度 S 等于所受的弯矩 M_1，即

$$S = M_1 = r \cdot F$$

于是得到挺度的理论公式为：

$$S = R \cdot W \cdot \sin\alpha$$

8.32.3 仪器

仪器的结构如图 8-25 所示，它包括传动部分和测试部分。

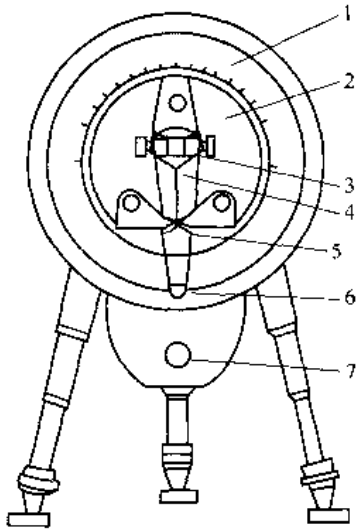


图 8-25 泰伯式挺度仪

1—负荷盘；2—角度盘；3—试样夹；4—负荷摆；5—推纸辊；6 重砣；7—开关

① 传动部分。由微型电机、齿轮系统组成。开动电机，通过齿轮系统带动角度盘转动。

② 测试部分。由负荷盘、角度盘、负荷摆、推纸辊、试样夹等组成。

负荷盘为固定盘，由电机通过齿轮传动。其上标有 7.5° 和 15°刻度线。在角度盘的下部装有推纸架，架上装有一对推纸辊，测定时，通过推纸辊使试样受力而弯曲。

负荷摆支承在主轴上，可以绕轴摆动。在摆的上部有一个平衡锤，下部有一个安放重砣的小轴。在摆的旋转中心安装一个试样夹，其下缘中心与旋转中心重合。

8.32.4 仪器校准

① 调节仪器至水平，再调节角度盘，使摆的中心线与角度盘、负荷盘的零线重合。

② 摆的灵敏度的校准。移动摆至 15°角，释放摆使之自由摆动，其摆动次数不得少于 20 次。

8.32.5 实验准备

① 按照标准方法进行取样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 将试样切成长 70 mm，宽（38±0.2）mm 的长方形。测定纵、横向挺度时，与试样片长向一致的方向为测试方向。每个方向各需要 5 片试样。

④ 在标准温湿度条件下测试。

8.32.6 测试

① 将试样的一端夹于试样夹内，注意夹子不要夹得太紧，以免引起试样损坏和读数偏差。

② 用泰伯仪进行测试时，注意要使试样与摆的中心刻线重合，最好用小辊调距装置把试样和两个小辊之间的距离之和调节成为（0.33±0.03）mm。

③ 按试样的不同挺度，通过更换重砣选择测定范围，使得试样在负荷盘上的读数在 20～70刻度之间。

④ 开动仪器，使试样弯曲，当摆的中心线和角度盘的 15°线重合时立即停止运转，读取摆的中心线在负荷盘上所指示的数值，准确至半个分度。以上操作分别向左右方向进行．测试试样向正、反面 15°时的刻度平均值。若试样挺度过大或弯曲 15°时折裂，可改用 7.5°时停止运转，读取刻度值，再乘以 2 即得弯曲 15°时的近似值。遇此情况应在报告中注明。

8.32.7 结果计算

试样的挺度按下式计算：

$$S=MK$$

式中 S——挺度，mN·m（g·cm）；

M --试样左右弯曲 15°时平均刻度值；

K——所用测定范围的换算系数。

换算系数 K 根据挺度的测定范围由表 8-9 确定。

表 8-9 挺度仪的测量范围与换算系数

采用的测定范围	K	采用的测定范围	K
0～5 mN·m(0～50 g·cm)	0.5	0～100 mN·m(0～1000g·cm)	10
0～10 mN·m(0～100 g·cm)	1	0～200 mN·m(0～2000 g·cm)	20
0～20 mN·m(0～200 g·cm)	2	0～500 mN·m(0～5000 g·cm)	50
0～50 mN·m(0～500 g·cm)	5		

按纵、横向各 5 条进行测定．以纵、横向所有测定值的算术平均值表示结果，并报出最大值和最小值。计算结果修约至三位有效数字。

8.33 纸和纸板环压强度的测定

8.33.1 定义

（1）环压强度 环形试样边缘受压自至压溃时所能承受的最大压缩力，以 kN/m 表示。

（2）环压强度指数 平均环压强度除以定量为环压强度指数．以 N·m/g 表示。

8.33.2 仪器

（1）切样冲刀 可冲切尺寸精度应达到长（152.0±0.2）mm，宽（12.7±0.1）mm。

（2）试样座 内径（49.30±0.05）mm，槽深（6.35±0.25）mm。圆形槽底与试样座

底面平行度偏斜不大于 0.01 mm。槽壁与槽底呈直角，夹角处不得有倒角与圆弧。为此，最好槽底和槽壁分两件加工再组装成一体。槽壁切线方向加工有宽度不大于 1.25 mm 的试样插缝。

试样座配有不同直径的内盘，使试样座插入内盘所产生的试样夹缝适应不同厚度的试样（见表 8-10）。

表 8-10　试样厚度与所选的内盘直径

试样厚度/mm	内盘直径/mm	试样厚度/mm	内盘直径/mm
0.150～0.170	48.80±0.05	0.421～0.490	47.80±0.05
0.171～0.200	48.70±0.05	0.491～0.570	47.60±0.05
0.201～0.230	48.60±0.05	0.571～0.670	47.30±0.05
0.231～0.280	48.50±0.05	0.671～0.770	47.00±0.05
0.281～0.320	48.30±0.05	0.771～0.900	46.60±0.05
0.321～0.370	48.20±0.05	0.901～1.000	46.20±0.05
0.371～0.420	48.00±0.05		

（3）压缩仪

① 固定压板式电子压缩仪。仪器上装有尺寸不小于 100 mm×100 mm 的上下两压板，板面平直，并满足如下要求：两板间平行度偏差不大于 1∶2000；两板的横向晃动量不超过 0.05 mm。

试验时，一压板由马达驱动压向另一压板，压板运行速度（12.5±2.5）mm/min。仪器测力准确度为示值的 1%。

② 弯梁式压缩仪。对上下压板的要求与固定板式电子压缩仪相同，试验时上板压向下板的速度为（12.5±2.5）mm/min，加荷速度为（110±23）N/s，仪器的适用范围为弹簧板最大量程的 20%～80%。仪器测力准确度为示值的 1%。

8.33.3　原理

（1）电子压缩仪　电子压缩仪为机电一体化试验装置。试验时，下压板受传动机构作用，以规定速度匀速上升，并对试样施加逐渐增大的压力。力传感器将试样所受压力转换为电压输入电路，经电路处理后显示。

（2）弯梁式压缩仪　该仪器是根据虎克定理和梁的弯曲变形理论而设计的。

测定时，试样置于上、下压板间的试样座内。开动仪器，使上压板以恒速下降，当接触试样时，上压板所承受的压力即通过试样、下压板传递到弹簧板上而使之变形，其变形程度由装设在弹簧板下面的千分表反映出来。上压板继续下降，试样所承受的压力逐渐增加，弹簧板的变形也随之加大。当试样受到的力达到极限值，即被压溃时，这时千分表指示的数值即是弹簧板变形的最大值，使弹簧变形的力也就是试样承受的力。然后，通过压力-变形关系图，查出对应于某一变形量的压缩力值，即为试样的环压强度。

8.33.4　仪器的校准

（1）压板平行度的校准　用内径百分表测量上下压板四角之间的距离。其最大与最小之差除以压板边长尺寸即为两板间平行度偏差，应不大于 1∶2000。

（2）压缩仪准确度的校准　用精度千分之一的电子校压仪在仪器上实测。将校压仪的传感器（带座）置于压缩仪上下压板中间，驱动压板直接对传感器施加压力，观察校压仪表

头，当达到预定值时停止施压。分别读取压缩仪和校压仪的指示值，再查出相应的力值。在压缩仪满量程的20%～80%范围内均匀选定五个测试点，按进程每点重复测试三次，以校压仪的力值为依据，按下式计算误差 ΔA。ΔA 不超过±1%。

$$\Delta A=\frac{F_1-F_{a1}}{F_{a1}}\times 100$$

式中 ΔA——力值的相对误差，%；

F_1——压缩仪显示的三次力值的平均值，N；

F_{a1}——校压仪显示三次力值的平均值，N。

8.33.5 试验准备

① 按标准方法进行取样。

② 按标准方法进行温湿度处理。

③ 用专用的冲样切刀切成宽 12.7 mm、长 152 mm 的试样。纵横向至少各切 10 片，切片边缘不许有毛边或影响测定结果的其他缺陷。长边垂直纵向的试样用以测定纵向环压强度，试样长边平行于纵向的试样用于测定横向环压强度，试样两边长的平行度误差不大于 0.015 mm。

④ 在标准温湿度条件下测试。

8.33.6 测试

① 测定试样厚度，根据试样厚度选择试样座的内盘。小心地把试样插入试样座，并确保插到底部。

② 把试样座放在下压板中间位置，同时试样环开口朝向操作者。然后开动仪器，使试样受压直到至压溃。固定板电子式仪器直接读取压力值，精确到 1 N。弯梁式仪器读取弹簧板的最大变形，精确 0.01 mm，然后从弹簧板的应力-应变曲线上查出压溃试样所需的力，精确至 1 N。

③ 纵横每个方向至少重复测定 10 片试样，同时每个方向均 5 片试样正面朝外，5 片试样反面朝外弯成环形测试。

8.33.7 结果计算

① 分别计算纵横向力的平均值 F（N）。

② 环压强度。按下式计算环压强度：

$$R=\frac{F}{152}$$

式中 R——环压强度，kN/m；

F——试样压溃时读取的力值，N；

152——试样长度，mm。

报告平均环压强度 R，精确至 0.01 kN/m。

③ 环压强度指数。如需要可按下式计算环压强度指数，精确至 0.1 N·m/g。

$$R_d=\frac{1000R}{W}$$

式中 R_d——环压强度指数，N·m/g；

R——环压强度，kN/m；

W——定量，g/m^2。

8.34 纸板戳穿强度的测定法

8.34.1 定义

戳穿强度是指用一定形状的角锥穿过纸板所需的功，即包括开始穿刺及使纸板撕裂弯折成孔所需的功，以 kg·cm（J）表示。本方法可适用各种类型纸板如箱板纸、瓦楞箱板纸等。

8.34.2 仪器

① 戳穿强度应用符合下列要求的 Beach 戳穿强度测定器（如图 8-26）进行测定，该仪器借助摆锥的方法产生撞击。仪器架的台板应牢固地安在坚固的基础上，以免损耗能量，仪器应放置在精确的水平位置，使试验时不能振动。

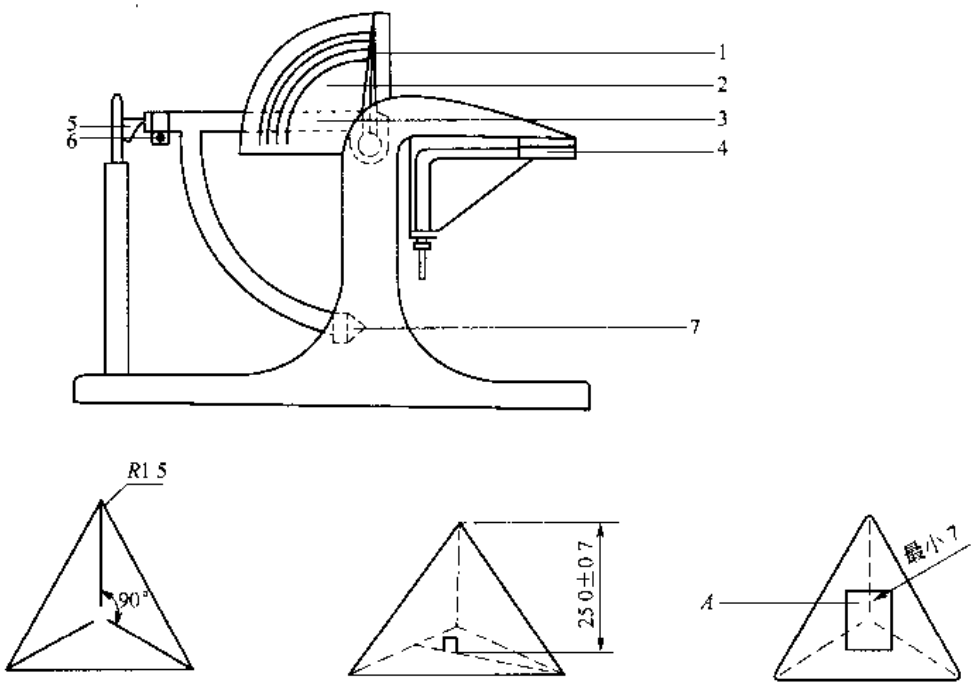


图 8-26 戳穿强度测定仪

1—指针；2—刻度盘；3—摆臂；4—试样夹具；5—固定装置；6—配重孔；7—戳穿三角头

② 摆锤装有形状为 90°圆弧的臂，角锥安在其上，角锥应为一正三角棱锥形，高（25±0.7）mm，棱边圆角的半径为 1.5 mm。棱锥形底边之一应与摆锤的旋转轴平行，底部的对角应指向旋转轴。

③ 夹板装置。为固定试样，备有两块水平夹板，上边的夹板是固定的，与试样接触的上夹板的下面应处于通过摆锤轴的水平面或位于不高于这水平面的 7 mm 处。夹板的有效面积不应少于 175 mm×175 mm。夹板中间有一等边三角形的孔，边长为（100±2）mm，上、下夹板的孔应相重合，夹角处圆弧半径为 3.0 mm。施于夹板间的力最低限度为 250 N（25 kf），但不能超过 1000 N（100 kg），如果仪器没有测量夹力的装置，那么当做试验时所使用的力以保证试样不要松动。

④ 读数指针及读数盘。试验结果应以有摩擦负荷指针在读数盘上所指向的部位来表示。在读数盘上刻有许多相当于功范围的刻度，刻度的刻划应以 kg·cm 或 J（焦耳）为单位。读数盘的范围为 0～60 kg·cm（0～5.89 J），0～120 kg·cm（0～11.77 J），0～240 kg·cm（0～

23.54 J)，0～480 kg·cm (0～47.10 J) 四档。指针安装的摩擦力应使之刚能平稳地移动而没有摆动。

注：1 kg·cm=0.098 J。

8.34.3 戳穿强度测定器的调节及校准

① 对任何测定范围，当摆锤的重心处于最低点时，角锥的尖端应在通过摆锤旋转轴的水平的±5 mm范围内。若不在允许范围内，升降平衡铊调节。

② 零点的调节。除去摆上的重铊和试样夹板，然后将指针拨至最大值处，把摆置于开始试验位置，压下释放按钮，摆即摆动，这时指针必须指在零点，否则用摆上的零点调节螺丝调节。在更换不同重量的重铊时，零点需重新校对。

③ 指针摩擦力之调节。将指针放在零点，抬起摆于开始试验位置，压下释放按钮，摆即摆动，这时指针不得超出零点外3 mm，否则在指针轴承上注油润滑或放松指针弹簧的压力予以调节。

④ 摆轴摩擦的校准。在不加任何重铊时，释放摆体自由摆动到停止，摆动次数不应少于100次。

⑤ 防摩擦环阻力的校准。指针调好零点后，将一块中间开有边长61 mm等边三角形孔的铝板，该板的孔与试样压板的孔对正，压在压板中间，然后释放固定好防摩擦环的戳穿头，观察防摩擦环的阻力，不应大于0.88 kg·cm (0.078 J)，如不符合要求，可调整三角形戳穿头的三个顶球螺钉，使弹簧的压力增大或减小来调节。

⑥ 摆体总力矩的校准。在摆体配重孔的后端，加一小轴，小轴的末端装一垂直向下的螺钉，把摆体放在待释放位置，螺钉的下端顶在天平的一端（或顶在磅秤盘上），释放摆，在天平的另一端加砝码，直至摆体的上平面平行（即天平达到平衡）为止，以下式计算摆的总力矩：

$$\text{摆的总力矩}=W\,h-W'h'$$

式中 W ——砝码重；

h——摆轴轴心至联结螺钉的中心距离；

W'——联结螺钉的质量；

h'——摆轴轴心至联结螺钉重心的距离。

8.34.4 试验步骤及结果计算

① 按照标准方法进行采样。

② 按照标准方法进行温湿度处理。

③ 裁取175 mm×175 mm的试样，不少于8张。

④ 将试样置于夹板间并以固定的力施加于夹子上，试样要夹紧在正中间，如果测定器设有一夹力测量装置，可把力记录下来。调整摆锤，当需要时附加重铊以选择适当的功的范围，这样将使所得试验结果保持在20%～80%的范围内。

⑤ 把防摩擦环套在角锥后面，并将指针拨到最高刻度值，把摆锁在开始试验位置，压下释放按钮，摆即摆动，角锥完全戳穿地穿过试样，从相应的刻度中读出相当于用作戳穿试样和克服测定器摩擦作用所用的总功量，准确至1格。如刻度读数的测量范围在122.4 kg·cm (12 J) 的，应准确到1 kg·cm (0.1 J)；测量范围在122.4 kg·cm (12 J) 以上的，则准确到2 kg·cm (0.2 J)。如果摩擦作用大于或等于1%时，则以预先测定因设备摩擦而引起的功损失来补偿试验结果。

⑥ 每一包装单位中，从取出的不同的纸样上切取 8 个试样。一半试样以纵向平行于摆的摆动平面的方向，另一半试样以横向平行于摆的摆动平面方向进行测定。纵向平行于摆的摆动方向时，测定值称为纵向戳穿强度。以正面、反面、纵向和横向所有测定值的算术平均值表示测定结果，并报出最大值和最小值。计算结果准确到 0.1 kg·cm。如以 J 表示时，数值小于 12 J 的，准确到 0.1 J，数值大于 12 J 的准确到 0.2 J。

第9章　环保的监测

9.1　废水的分析

废水分析项目很多，不能逐一介绍，仅将与造纸工业有关的分析项目介绍如下。

9.1.1　悬浮物（ss）

对于造纸厂来说，废水中悬浮物除水中的泥、砂外，还有细小纤维、杂细胞和纸张的填料、涂料等杂质。这些杂质的分解不但耗氧，而且还能使水质发臭，所以必须进行测定。

9.1.1.1　测定原理

悬浮物系指剩留在滤器上并在103～105 ℃烘干至恒重的固体。直接测定法是将水样通过滤纸后，烘干固体残留物及滤纸，称重并减去滤纸质量，即为悬浮物。

9.1.1.2　测定步骤

① 将滤纸放在称量瓶中，在103～105 ℃烘干至恒重。

② 剧烈振荡水样，迅速用量筒取100 ml水样并使之全部通过滤纸。如果悬浮物太少，可增加取样体积。

③ 将滤纸及残渣在103～105 ℃烘干2 h，放入干燥器中冷却半小时，称重。重复烘干，直至恒重（两次称量之差小于0.4 mg）。

9.1.1.3　结果计算

$$悬浮物(mg/L)=\frac{(A-B)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中　A ——滤纸及残渣质量，g；

B——滤纸质量，g；

V--　水样体积，ml。

9.1.1.4　注意事项

① 树叶、棍棒、鱼、粪块等不均匀物质应从水样中除去。

② 水样不宜保存，应尽快分析。

③ 滤纸上残渣太多时能截留水分，需延长烘干时间。

④ 如水样较清澈，可多取试样，最好能使残渣量在50～100 mg之间。

9.1.2　总固体

水中总固体是溶解性固体和悬浮物（包括胶体）的总称。它的组成包括有机物、无机物及各种生物体。

9.1.2.1　测定原理

一般情况下是在105 ℃蒸发烘干水样，称其所残留固体的总量称为总固体，以mg/L表示。

在特别情况下，如水样含有大量硫酸镁与硫酸钙时，由于蒸干后生成的硫酸镁、硫酸钙能形成含结晶水的化合物（如$MgSO_4\cdot 2H_2O$，$CaSO_4\cdot 2H_2O$），而这部分结晶水在105 ℃温度下不能完全除去，所以不容易得到固定不变的质量。因此需要更高的温度（180 ℃）来

干燥。此外，如果水样中含有大量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时，此类化合物有强烈的潮解性，极易吸收空气中的水分，即使在180 ℃干燥后，也不能得到满意的结果。遇到这样的样品，可以在水样中加入适量的碳酸钠，使上列化合物生成碳酸钙、碳酸镁沉淀物和氯化钠或硝酸钠等，这些新生化合物中，除硝酸钠略具潮解性外，其余化合物都易干燥。当然这样处理后的水样，所得结果也不完全理想，因为有时可能生成碱性碳酸镁而带来一点误差。因此，测定总固体时要注明在什么温度下干燥，以利于比较。

9.1.2.2 测定步骤

(1) 在105 ℃下测定总固体

① 将洗净的蒸发器，放在105 ℃烘箱内烘干30 min后，置于干燥器内冷却，并烘干至恒重。

② 用移液管取振荡均匀的水样100 ml放入蒸发皿中，如果水样的总固体极少时可多取水样。

③ 蒸发皿放在沸水浴上蒸发至干后，移入105 ℃烘箱内。烘于1 h后取出，放在干燥器内冷却后称重，并继续烘干至恒重。若需要测定灼烧减量，则保存此蒸发皿，按灼烧减量法继续进行测定。

(2) 在180 ℃下测定总固体

① 按上述方法将4个蒸发皿在180 ℃下烘干至恒重。

② 用移液管分别在4个蒸发皿中精确加入25 ml 1%碳酸钠。

③ 用移液管加入100 ml振荡均匀的水样于其中两个蒸发皿内，若总固体含量较低时，取100～250 ml水样。

④ 4个蒸发皿都放在沸水浴上蒸干，然后再放入180 ℃烘箱内，干燥至恒重。

⑤ 根据水样总固体与碳酸钠的质量减去碳酸钠空白测定的质量，计算水样总固体的含量。

9.1.2.3 结果计算

$$总固体(mg/L)=\frac{(W_2-W_1)\times 1000\times 1000}{V}$$

式中 W_1 ——蒸发皿及碳酸钠质量，g；

W_2 ——蒸发皿和总固体及碳酸钠质量，g；

V ——水样体积，ml。

9.1.3 酸度

酸度是用强碱滴定水样至一定pH值所消耗的量，以mg/L表示。

9.1.3.1 测定原理

用甲基橙为指示剂滴定的酸度是较强酸类的总和，称为甲基橙酸度，又称为强酸酸度。当水样中含有弱酸时，由于弱酸被碱中和后生成盐（如碳酸钠、醋酸钠），在水中发生水解作用，所以溶液略呈弱碱性，因此滴定时一般采用酚酞作为指示剂，滴定的酸度是全部酸度，称酚酞酸度，又称总酸度。

9.1.3.2 测定步骤

① 吸取100 ml水样于250 ml锥形瓶中（如水样酸度较大，可少取水样，用除去二氧化碳的蒸馏水稀释），若有余氯，可加数滴0.1 mol/L硫代硫酸钠溶液还原除去。

② 加酚酞溶液4滴，用氢氧化钠标准溶液滴定至水样呈现粉红色，并保持30 s内不退

色为止。

③ 另取一份与步骤①相同体积的水样，同样操作加甲基橙溶液 3 滴。用氢氧化钠标准溶液滴定至由橙红色变成明显黄色为止。

9.1.3.3 结果计算

$$\text{总酸度}(CaCO_3,\text{mg/L})=\frac{cV_1\times 50\times 1000}{V}$$

$$\text{强酸酸度}(CaCO_3,\text{mg/L})=\frac{cV_2\times 50\times 1000}{V}$$

式中 V_1—— 用酚酞为指示剂滴定时所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

V_2—— 用甲基橙为指示剂滴定时所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c—— 氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V ——水样体积，ml；

50 ——碳酸钙（1/2$CaCO_3$）摩尔质量，g/mol。

9.1.4 化学耗氧量（COD）

化学耗氧量是指在一定条件下，用一定量的强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的毫克/升表示。耗氧量是水被还原性物质污染的主要指标之一，但耗氧量的多少不能完全表示水受有机物污染的程度，必须同时参考其他测定指标来判断。

一般水样化学耗氧量的测定均采用酸性高锰酸钾法。但当水样中氯化物含量超过 300 mg/L 时，酸性高锰酸钾法由于氯离子的还原作用，不能得到测定的正确结果，遇到此时，可采用碱性高锰酸钾法。但当遇到更复杂的工业废水时高锰酸钾不能充分氧化一些难氧化的有机物质，此时，应用重铬酸钾法为宜。

9.1.4.1 酸性高锰酸钾法

（1）测定原理 水中有机物质以及还原性物质在酸性条件下，加热至沸时，被高锰酸钾所氧化。以消耗高锰酸钾的量来测定该水样的耗氧量。测定时过量的高锰酸钾用草酸钠还原，再用标准高锰酸钾溶液回滴过剩的草酸钠。其反应如下：

$$4KMnO_4+6H_2SO_4+5C\longrightarrow 2K_2SO_4+4MnSO_4+6H_2O+5CO_2\uparrow$$

$$2KMnO_4+5Na_2C_2O_4+8H_2SO_4\longrightarrow 5Na_2SO_4+K_2SO_4+2MnSO_4+10CO_2\uparrow+8H_2O$$

本法的最低检出浓度为 0.5 mg/L，测定上限为 4.5 mg/L。

（2）测定步骤

① 吸收 100 ml 充分摇匀的水样于 250 ml 锥形瓶中（此水样 COD 值应低于 4.5 mg/L，污染较重的水样，可取适量水样，用蒸馏水稀释至 100 ml）。

② 加入 5 ml（1∶3）硫酸，混匀。

③用滴定管加入 10 ml 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液，摇匀，立即放入沸水浴中加热 30 min（从水浴重新沸腾起计时），沸水浴液面要高于反应液的液面。

④从沸水浴中取下锥形瓶，趁热用滴定管加入 10 ml 0.01 mol/L 草酸钠标准溶液，摇匀，立即用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至溶液呈微红色，记录消耗的高锰酸钾溶液的体积 V_1。

⑤ 高锰酸钾溶液校正系数的测定。取步骤④滴定完毕的水样，用滴定管加入 10 ml 0.01 mol/L 草酸钠标准溶液，再用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液回滴至溶液呈微红色。记录相当于 10 ml 0.01 mol/L 草酸钠标准溶液的高锰酸钾溶液的体积 V_2，则高锰酸钾溶液的校正

系数 $K=\frac{10}{V_2}$

⑥ 若水样用蒸馏水稀释时，需另取 100 ml 蒸馏水，按步骤①～④测定空白值．记录消耗的 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液的体积 V_0。

(3) 结果计算

$$化学耗氧量(O_2\ mg/L)=\frac{[(10+V_1)K-10]\times c\times 8\times 1000}{100}$$

式中 V_1——滴定水样过程中消耗 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液的体积，ml；

K——0.01 mol/L 高锰酸钾溶液的校正系数；

c— 高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

8— 氧 (1/2O) 摩尔质量，g/mol。

若水样用蒸馏水稀释时，则可用下式计算

$$化学耗氧量(O_2\ mg/L)=\frac{\{[(10+V_1)K-10]-[(10+V_0)K-10]\times R\}\times c\times 8\times 1000}{V}$$

式中 V——水样体积，ml；

V_0——在步骤⑥中所消耗的 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液的体积，ml；

R——稀释的水样中所含蒸馏水的比值，例如：10 ml 水样用 90 ml 蒸馏水稀释至 100 ml 时，则 $R=0.90$。

其他符号和上式的相同。

(4) 注意事项

①水样需稀释时，其取水样的体积，要求在测定中回滴过量的草酸钠标准溶液时，所消耗的高锰酸钾溶液的体积在 4～6 ml 左右。如果所消耗的体积过大或过小，都需要重新再取适量的水样进行测定。

②在水浴上加热完毕后，溶液仍应保持淡红色，如红色很浅或全部退去，说明高锰酸钾的用量不够。此时，应将水样稀释倍数加大再测定。

③常规监测中，拟用直火加热煮沸 10 min 代替水浴加热 30 min 时，应作对照试验，当精确度和准确度符合要求时，也可使用。

④在酸性条件下，草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 60～80 ℃，所以滴定操作必须趁热进行，若溶液温度过低，需适当加热。

9.1.4.2 碱性高锰酸钾法

(1) 测定原理 在碱性溶液中，以过量高锰酸钾氧化水样中的有机物和某些还原性无机物，然后用过量酸化的草酸钠溶液还原反应后剩余的高锰酸钾，后续操作和酸性高锰酸钾法相同。

本方法的最低检出浓度为 0.5 mg/L，测定上限为 4.5 mg/L。

(2) 测定步骤

① 吸取 100 ml 充分混合均匀的水样（或经过稀释的水样）于 250 ml 锥形瓶中，加入 0.5 ml 50%氢氧化钠溶液，用滴定管加入 10.00 ml 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液。

② 将锥形瓶放入沸水浴中加热 30 min，沸水浴的液面要高于反应溶液的液面。

③取下锥形瓶，冷却至 70～80 ℃左右，加入 5 ml (1∶3) 硫酸，加入 10.00 ml 0.01 mol/L 草酸钠溶液，摇匀。

④ 用 0.01 mol/L 高锰酸钾溶液回滴，使溶液呈微红色为止。

⑤高锰酸钾校正系数的测定和酸性高锰酸钾法的步骤③相同。

(3) 结果计算　同酸性高锰酸钾法。

9.1.4.3　重铬酸钾法

(1) 测定原理　在强酸性溶液中，用重铬酸钾将水样中的还原性物质（主要是有机物）氧化，过量的重铬酸钾溶液以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵溶液回滴，根据所消耗的重铬酸钾溶液来计算水样中的化学耗氧量，以氧的 mg/L 表示。

(2) 使用仪器

① 回流装置。24 mm 或 29 mm 标准磨口 500 ml 全玻璃回流装置。球式冷凝器，长度为 300 mm。

② 加热装置。功率大于 1.4 W/cm^2 的电热板或电炉，以保证回流液充分沸腾。

(3) 使用试剂

① 0.25 mol/L 重铬酸钾标准溶液。称取 12.258 g 重铬酸钾（预先在 105～110 ℃烘箱内干燥 2 h，并贮存于干燥器中，冷却至室温）溶于蒸馏水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

② 试亚铁灵指示剂。称取 1.485 g 邻菲罗啉（$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$）、0.695 g 硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）溶于蒸馏水中，稀释至 100 ml，贮存于棕色试剂瓶中。

③ 0.25 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。称取 98 g 硫酸亚铁铵［$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$］溶于蒸馏水中，加入 20 ml 浓硫酸。冷却后稀释至 1000 ml，摇匀。临用前用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法如下。吸取 25.00 ml 重铬酸钾标准溶液于 500 ml 锥形瓶中。用蒸馏水稀释至 250 ml，加 20 ml 浓硫酸，冷却后加 2～3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由黄色经蓝绿刚变为红褐色为止。

硫酸亚铁铵溶液的浓度 c 由下式计算：

$$c=\frac{c_1V_1}{V}$$

式中　c_1——重铬酸钾标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V_1——吸取的重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

V——消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml。

④ 硫酸银-硫酸溶液。于 2500 ml 浓硫酸加入 33.3 g 硫酸银，放置 1～2 d，不时摇动以使其溶解（每 75 ml 硫酸中含 1 g 硫酸银）。

⑤ 硫酸汞（结晶状）。

(4) 测定步骤

① 吸取 50.00 ml 的均匀水样（或吸取适量水样用蒸馏水稀释至 50.00 ml，其中 COD 值为 50～400 mg/L），置于 500 ml 标准磨口锥形瓶中，加入 25.00 ml 重铬酸钾标准溶液，慢慢加入 75 ml 硫酸银-硫酸溶液和数粒玻璃珠（以防爆沸）。轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，装上回流冷凝器，加热回流 2 h。

若水样中氯离子大于 30 mg/L 时，取水样 50.00 ml，加 0.4 g 硫酸汞和 5 ml 浓硫酸，摇匀，待硫酸汞溶解后，再依次加入 25.00 ml 重铬酸钾标准溶液，75 ml 硫酸银-硫酸溶液和数粒玻璃珠，加热回流 2 h。

② 冷却后，先用少许蒸馏水冲洗冷凝器壁，然后取下锥形瓶，再用蒸馏水稀释至

350 ml（溶液体积不应小于 350 ml，否则因酸度太大终点不明显）。

③ 加入 2～3 滴（约 0.10～0.15 ml）试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由黄色经蓝绿刚变为红褐色为止。记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积。

④ 同时以 50.00 ml 蒸馏水做空白试验，其操作步骤和水样相同，记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积。

(5) 结果计算

$$\text{化学耗氧量}(O_2,\ \text{mg/L})=\frac{(V_0-V_1)\times c\times 8\times 1000}{V_2}$$

式中 c—— 硫酸亚铁铵标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V_1— 滴定水样消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_0 —空白试验消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V_2——水样体积，ml；

8——氧（1/2O）摩尔质量，g/mol。

(6) 注意事项

① 用本法测定时，0.4 g 硫酸汞与 40 mg 氯离子结合。如果氯离子浓度更高，应补加硫酸汞以使硫酸汞与氯离子的质量比为 10∶1，如果产生轻微沉淀也不影响测定。如果水样中氯离子的含量超过 1000 mg/L 时，则需要按其他方法处理。

② 在某些情况下，如所取水样在 10～50 ml 时，试剂的体积、浓度等应按表 9-1 进行相应的调整。

③ 回流过程中若溶液颜色变绿，说明水样的化学耗氧量太高，需将水样稀释后重新测定。

④ 水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量为原加入量的 1/5～4/5 为宜。

⑤ 若水样中含有挥发有机物，在加硫酸银-硫酸溶液时，应在水浴或冷水浴中进行，或者从冷凝器顶端慢慢加入，以防易挥发性物质损失，使结果偏低。

⑥ 水样中的亚硝酸盐对测定有干扰，每毫克亚硝酸盐氮加入 10 mg 氨基磺酸来消除。蒸馏水空白中也应加入等量的氨基磺酸。

⑦ 每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准溶液进行标定，室温较高时尤其应注意其浓度的变化。

表 9-1 用重铬酸钾法测定 COD 的测定条件

水样体积/ml	0.025 00 mol/L 重铬酸钾标准溶液/ml	硫酸银-硫酸溶液/ml	硫酸汞/g	硫酸亚铁铵标准溶液浓度 c/(mol/L)	滴定前的体积/ml
10.00	5.00	15	0.2	0.0500	70
20.00	10.00	30	0.4	0.1000	140
30.00	15.00	45	0.6	0.1500	210
40.00	20.00	60	0.8	0.2000	280
50.00	25.00	75	1.0	0.2500	350

9.1.5 溶解氧（DO）

水体与大气交换或经化学、生物化学反应后溶于水体中的氧称为溶解氧。溶解氧的含量与空气中氧的分压、大气压及水温有关。清洁的地面水在正常情况下所含溶解氧接近饱和状态。但其中含有藻类植物时，由于光合作用而放出氧，就可使水中含有过饱和的氧。溶解氧

在海水中的含量约为淡水中的80%。

若水源被易于氧化的有机物污染，则水中所含溶解氧会被消耗而减少。当氧化作用进行得过快而水源来不及从空气中吸收足够的氧来补充氧的消耗时，水源中溶解氧会逐渐减少，甚至接近于零。此时水源中的厌氧菌则会繁殖很快，使有机物发生腐败作用，水源就会发黑变臭。

溶解氧的测定对清洁的水样，采用碘量法准确可靠；当水样中含有亚硝酸盐及亚铁等离子时，则可采用高锰酸钾修正法和叠氮化钠修正法。

溶解氧的测定对水源自净作用的研究有极重要的作用，许多鱼类当水中溶解氧降低为3～4 mg/L时，就可能窒息死亡。

9.1.5.1 碘量法

(1) 测定原理 碘量法是基于溶解氧的氧化性。在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液，生成二价锰的氢氧化物棕色沉淀。当水中溶解氧充足时，生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。再加酸溶解高价锰的氢氧化物沉淀，在碘离子存在下即释出与溶解氧相当的游离碘，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘，换算出溶解氧含量。

(2) 使用仪器

① 250 ml或300 ml溶解氧瓶，具有楔形塞的磨口瓶。

② 25 ml酸式滴定管或溶解氧专用滴定管。

(3) 使用试剂

① 硫酸锰溶液。称取480 g硫酸锰（$MnSO_4 \cdot 2H_2O$）溶于蒸馏水中，过滤后稀释至1000 ml。此溶液在酸性时，加入碘化钾后，遇到淀粉不得变蓝色。

② 碱性碘化钾溶液。称取500 g左右氢氧化钠溶于300～400 ml蒸馏水中，另称150 g碘化钾溶于200 ml蒸馏水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两种溶液合并混匀，用蒸馏水稀释至1000 ml。若有沉淀则放置过夜后倾出上清液，贮于塑料瓶中，用黑纸包裹避光。

③ 1∶5硫酸溶液。

④ 0.1 mol/L硫代硫酸钠标准溶液。称取32 g硫代硫酸（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）溶于1 L煮沸并冷却的蒸馏水中，加0.5 g氢氧化钠，贮于棕色瓶中。此溶液临用前稀释10倍。

⑤ 0.0250 mol/L重铬酸钾标准溶液。称取在105 ℃烘干2 h并冷却至室温的重铬酸钾12.258 g溶于蒸馏水中，移入1000 ml容量瓶中稀释至刻度。

(4) 测定步骤 水样采集后，用虹吸法转移到溶解瓶中，并使水样从瓶口溢流出10 s左右，然后将移液管插入液面下，依次加入1 ml硫酸锰溶液及2 ml碱性碘化钾溶液。盖好瓶塞，勿使瓶内有气泡，颠倒混合15次，静置。待棕色絮状物沉淀降至瓶的一半时，再颠倒几次。

分析时轻轻打开瓶塞，立即用移液管插入液面下。加入1.5～2.0 ml浓硫酸，小心盖好瓶塞，颠倒混合摇匀至沉淀物全部溶解为止。若溶解不完全，可继续加入少量浓硫酸，但此时不可溢流出溶液。然后放置暗处5 min，用移液管吸取100 ml上述溶液，注入250 ml锥形瓶中，用0.0125 mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定到溶液呈微黄色，加入1 ml淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好退去为止，记录用量。

(5) 结果计算

$$\text{溶解氧}(O_2,\ \text{mg/L}) = \frac{V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中 c——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

8——氧（1/2O）的摩尔质量，g/mol；

100——水样体积，ml。

（6）注意事项

① 如水样中含有游离氯大于0.1 mg/L时，应预先加硫代硫酸钠去除。可先用两个溶解氧瓶，各取出一瓶水样，对其中一瓶加入5 ml 1∶5硫酸和1 g碘化钾，摇匀。此时游离出碘，以0.5%淀粉溶液作指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，记下用量。然后向另一瓶水样中，加入上述测得量的硫代硫酸钠标准溶量，摇匀，再按前述操作步骤进行固定和测定。

② 水样中有藻类和悬浮物时，在酸性溶液中要消耗较多的碘而干扰测定。可先用一500～1000 ml具塞细口瓶取满水样，加入10 ml 10%明矾［$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$］溶液，再加入1～2 ml浓氨水，盖好瓶塞，颠倒混合1 min。放置10 min后，将上清液虹吸至溶解氧瓶中，进行固定和测定。

③ 当水样混有活性污泥之类的生物絮凝体时干扰测定，水样必须预处理，量取10 ml硫酸铜-氨基磺酸抑制液［溶解32 g氨基磺酸（NH_2SO_2OH）于457 ml蒸馏水中，另溶解50 g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）于500 ml蒸馏水中，将两溶液混合，加入25 ml冰醋酸］于1 L广口瓶中，将水样虹吸于此瓶，并溢流出总体积的25%～50%。盖好瓶盖，上下颠倒，混合均匀。静置后，把上清液虹吸到溶解氧瓶中，按修正法操作步骤进行固定和测定。

9.1.5.2 叠氮化钠修正法

（1）测定原理 叠氮化钠修正法是用叠氮化钠去除亚硝酸盐干扰的碘量法。向水样中加入叠氮化钠，使水样中亚硝酸盐分解，分解反应只需2～3 min。在不含其他氧化、还原剂时，水样中如含高铁离子100～200 mg/L，可于水样酸化前，加入1 ml 40%氟化钾溶液排除干扰或用磷酸酸化后立即滴定。

（2）使用仪器 同碘量法。

（3）使用试剂

① 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液。溶解500 g氢氧化钠（或700 g氢氧化钾）于300 ml蒸馏水中；溶解150 g碘化钾（或135 g碘化钾）于200 ml蒸馏水中；溶解10 g叠氮化钠于40 ml蒸馏水中。将3种溶液合并，加蒸馏水至1 L，混合均匀，放入塑料瓶中，保存于暗处或包以黑纸。

② 40%氟化钾溶液。溶解40 g氟化钾［$KF \cdot 2H_2O$］于蒸馏水中，并稀释到100 ml，放入塑料瓶中。

③ 其他试剂 同碘量法。

（4）测定步骤 水样采集后，立即用虹吸法转移到溶解氧瓶内，并使水样从瓶中溢流出10 s左右。然后将吸管插入液面下依次加入1 ml 40%氟化钾溶液、1 ml硫酸锰溶液、2 ml碱性碘化钾-叠氮化钠溶液，盖好瓶塞。以下操作步骤同上述碘量法。

（5）结果计算 同碘量法。

9.1.5.3 高锰酸钾修正法

（1）测定原理 高锰酸钾修正法是用高锰酸钾氧亚铁离子的碘量法，过量的高锰酸钾用草酸盐除去。亚硫酸盐、硫代硫酸盐、多硫代硫酸盐、有机物等干扰无法消除。只有含亚铁的水样，才必须用此修正法

(2) 使用仪器　同碘量法。

(3) 使用试剂

① 0.63%高锰酸钾溶液。称取 6.3 g 高锰酸钾溶液溶于蒸馏水中，并用水稀释至 1 L，贮于棕色瓶中。此溶液 1 ml 能氧化 11 mg 亚铁离子。

② 2%草酸钾溶液。称取 2 g 草酸钾 [$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$] 溶于蒸馏水中，稀释至 100 ml。或配制 1.46%的草酸钠溶液，即称取 1.46 g 草酸钠溶于蒸馏水中，稀释至 100 ml。

③ 稀释的硫酸锰溶液。吸取 1 ml 作为固定剂用的硫酸锰溶液，放入 100 ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

④ 其他试剂同叠氮化法修正法。

(4) 测定步骤　水样采集后，用虹吸法转移到溶解氧瓶中，并使水样从瓶口溢流出 10 s 左右。然后将吸管插入液面下，依次加入 0.7 ml 浓硫酸、1 ml 0.63%高锰酸钾溶液、1 ml 40%氟化钾溶液，盖好瓶塞。颠倒混合几次，放置 10 min。若紫色退去，应补加高锰酸钾溶液至紫色保持 5 min 不退，但不可过多。然后将吸管插入液面下的方式加入 0.5 ml 2%草酸钾溶液（当水温低于 10 ℃时，加草酸钾溶液之前，加入 0.1 ml 稀释的硫酸锰溶液以加速草酸钾还原过量高锰酸钾的反应），颠倒混合几次，放置，使紫色在 2～10 min 内完全消失。若紫色不退，再加入 0.5 ml 2%草酸钾溶液，但要防止过量太多。当草酸钾溶液过量 0.5 ml 以下时，对测定无影响，过量太多，会使结果偏低。将吸管插入液面下，依次加入 1 ml 硫酸锰溶液及 3 ml 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液，盖好瓶塞。以下操作同碘量法。

(5) 结果计算　若结果要求比较精确，计算中应扣除因加入各种试剂所引起的体积变化，特别是高锰酸钾修正法，体积变化稍多，可以下式修正。

$$\text{溶解氧}(O_2\,\text{mg/L}) = \left(\frac{V_1}{V_1 - V'}\right) cV \times \frac{8 \times 1000}{100}$$

式中　V　—滴定时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度，mol/L；

V_1——溶解氧瓶体积，ml；

V'——加到溶解氧瓶的各种试剂总体积，ml；

8——氧 (1/2(O)) 的摩尔质量，g/mol；

100——滴定时所取水样体积，ml。

9.1.6　生化耗氧量 (BOD_5)

生化耗氧量是指在氧气充足的条件下，微生物分解有机物质的生物化学过程中所需要的溶解氧量。因此，根据生化耗氧量也可以测出水中有机物质的含量，其单位是氧化 1 L 废水内全部有机物所需的氧气。单位 O_2 mg/L。

微生物分解有机物是一个缓慢的过程，要把可分解的有机物全部分解掉，常需 20 d 以上的时间，目前国内外普遍采用 20 ℃培养 5 d 时所需要的氧作为指标，以 O_2 mg/L 表示，称为 BOD_5。

对某些天然水，其溶解氧接近饱和，BOD_5 小于 4 mg/L，可以直接培养测定，对大部污水则应稀释后测定。稀释的目的是降低水样中有机物的浓度，使整个分解过程在有足够溶解氧存在的条件下进行。稀释程度一般以经过 5 d 培养后，消耗的溶解氧至少为 2 mg/L，剩余的溶解氧至少 1 mg/L 为宜。

为了保证培养的水样中有足够的溶解氧，稀释水要充氧至饱和或接近饱和。稀释水还应

加入一定量的无机营养物质（磷酸盐、钙、镁、铁盐等），以保证微生物生长时的需要。对于某些含有不易被一般微生物所分解的有机物的工业废水，需要进行微生物的驯化．这种驯化的微生物种群最好从接受该种废水的水体中取得。为此，可以在排水口以下 3～8 km 处取得水样，经培养接种到稀释水中，也可以用人工方法驯化，即采用一定量的生活污水，每天加入一定量的待测废水，连续曝气培养，直至培养成含有可分解废水中有机物的微生物种群为止。培养后的菌液用相同方法接种至稀释水中。

9.1.6.1　测定原理

将稀释适当的水样置于两个溶解氧瓶中，其中一瓶水样测定当天的溶解氧，另一瓶在 20 ℃培养箱中培养 5 d 后测定它的溶解氧。该两瓶溶解氧之差，即为 5 d 的生化耗氧量（BOD_5）。

9.1.6.2　使用仪器

① 恒温培养箱［(20±1)℃］。

② 其他仪器和碘量法测定溶解氧相同。

9.1.6.3　使用试剂

① 磷酸盐缓冲液。称取 8.5 g 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）、21.75 g 磷酸氢二钾（K_2HPO_4）、33.4 g 磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$）和 1.7 g 氯化铵，溶于 500 ml 蒸馏水中，稀释至 1000 ml。此溶液的 pH 值应为 7.2。

② 氯化钙溶液。称取 27.5 g 无水氯化钙，溶于蒸馏水中，稀释至 1000 ml。

③ 三氯化铁溶液。称取 0.25 g 三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$），溶于蒸馏水中，稀释至 1000 ml。

④ 硫酸镁溶液。称取 22.5 g 硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$），溶于蒸馏水中，稀释至1000 ml。

⑤ 稀释水。在 20 L 细口瓶中装入蒸馏水，其中每升蒸馏水中加入上述 4 种试剂各 1 ml。稀释水的溶解氧要求达到 8 mg/L 以上，如未达到，需将稀释水进行充氧使之溶解氧接近饱和，然后密塞静置稳定 4 h 后使用。稀释水的 BOD_5 必须小于 0.2 mg/L。

⑥ 接种稀释水。可利用生活污水于 20°C 放置 24～36 h 后的上清液为接种液，于每升稀释水加入 1～3 ml 接种液为接种稀释水。对某种特殊工业废水最好加入专门培养驯化过的菌种。

9.1.6.4　测定步骤

① 水样的稀释。首先要根据水样中有机物含量来选择适当稀释倍数。对清洁天然水和地面水其溶解氧接近饱和，无需稀释，可以直接培养测定。对污染严重的水样，稀释 100～1000 倍，普通和沉淀过的污水稀释 20～100 倍，受污染的河水可稀释 0～4 倍。如果对水样性质不了解，需要做 3 个以上稀释倍数。稀释倍数的求得，可以从酸性高锰酸钾法测得的 COD 值除以 4，取大于此值，或从重铬酸钾法测得的 COD 值除以 5，取小于此值，这样所得之商即为应稀释的倍数。然后计算 3 个倍数所需要水样体积，此法对大部分水样选择稀释倍数有较好的参考意义。

按照选定污水和稀释水（接种稀释水）比例，用虹吸法先把一定量污水引入 1000 ml 量筒中，再引人所需要量的稀释水（接种稀释水）．用特制的搅拌棒（一根粗玻璃棒，底端套上一个比量筒口径略小的约 2 mm 厚的带孔橡胶皮圆片）在水面以下缓缓搅匀（不应产生气泡）。然后用虹吸管将此溶液引入两个预先编号的溶解氧瓶中，至充满后溢出少许，盖严盖并水封。注意瓶内不应有气泡，如有气泡需轻轻敲击瓶体，使气泡逸出。

用同样方法配制另两个稀释比的水样。

② 另取两个同一编号的溶解氧瓶加入稀释水（接种稀释水）作为空白。

③ 每个稀释比各取一瓶测当天的溶解氧，另一瓶放入培养箱中，在（20±1）℃培养5 d，在培养过程中需要每天添加封口水。

④ 从开始放入培养箱起，经过5昼夜后，取出水样测定剩余的溶解氧。

9.1.6.5 结果计算

（1）不经过稀释而直接培养的水样

$$BOD_5(mg/L)=D_1-D_2$$

式中 D_1——培养液在培养前的溶解氧，mg/L；

D_2——培养液在培养5 d后的溶解氧，mg/L；

（2）稀释后培养的水样

$$BOD_5(mg/L)-\frac{D_1-D_2-(B_1-B_2)f_1}{f_2}$$

式中 B_1——稀释水（接种稀释水）在培养前的溶解氧，mg/L；

B_2——稀释水（接种稀释水）在培养后的溶解氧，mg/L；

f_1——稀释水（接种稀释水）在培养液中所占的比例；

f_2——水样在培养液中所占的比例。

f_1、f_2的计算。例如培养液的稀释比为3%，即3份水样，97份稀释水，则$f_1=97\%=0.97$；$f_2=3\%=0.03$。如果2个或3个稀释倍数培养水样均消耗溶解氧至少2 mg/L，剩余的溶解氧至少1 mg/L时，则取其测定结果的平均值为BOD_5数值。如果3个稀释倍数培养的水样均在上述范围以外，则应调整稀释倍数，重新测定。

9.1.6.6 注意事项

① 稀释水应保持20 ℃左右。冬季低于20 ℃时应预热，夏季高于20 ℃时应冷却。

② 水样中若有游离的碱和酸，应预先中和再进行稀释培养，可用麝香草酚蓝作指示剂，用1 mol/L盐酸或碳酸钠溶液中和。

③ 水样中含有游离氯大于0.10 mg/L时，应加亚硫酸钠或硫代硫酸钠除去。其用量可先取100 ml污水于碘量瓶中，加入1 ml 1%硫酸，1 ml 10%碘化钾溶液，摇匀，此时碘被游离，以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠或亚硫酸钠标准溶液滴定。计算100 ml污水所需要的硫代硫酸钠或亚硫酸钠标准溶液的量。根据所取稀释培养用的污水量，计算并加入应该加入的硫代硫酸钠或亚硫酸钠标准溶液的量。

④ 检查稀释用水、接种材料和化验者的技术时，可配制含有分析纯葡萄糖和在103 ℃烘干1 h的谷氨酸各150 mg/L的标准溶液作为控制样品。量取一定量标准液在1000 ml量筒内，按标准溶液与稀释水（接种稀释水）的比例，引入培养箱中，以稀释水（接种稀释水）作为空白对照，在20 ℃培养5 d。5 d的BOD大小取决于接种液的种类，而精密度取决于接种液的质量。如果控制样品的20 ℃培养5 d BOD值超过（200±37）mg/L，应弃去此次所测的BOD_5值并检查原因。

9.1.7 硫化氢及硫化物

造纸工业采用硫酸盐制浆，排入河道的废水中，有游离状态的硫化氢及其盐类。同时在含有硫酸盐的废水中，如有厌氧菌作用，也能使硫酸盐还原成硫化氢。硫化氢对人体神经有

强烈的刺激作用。对鱼类也是十分有害的，需要对此进行测定。

9.1.7.1 碘量法（Ⅰ）

此法仅适用于不含有其他还原性物质和有机物的废水测定。

（1）测定原理 硫化氢和硫化物与醋酸锌生成硫化锌沉淀

$$Zn^{2-}+S^{2-}=\!=\!=ZnS\downarrow$$

$$Zn^{2+}+H_2S=\!=\!=ZnS\downarrow+2H^+$$

于酸性溶液中，用碘量法加以滴定。

$$ZnS\downarrow+2HCl=\!=\!=H_2S+ZnCl_2$$

$$H_2S+I_2=\!=\!=2HI+S\downarrow$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3=\!=\!=Na_2S_4O_6-2NaI$$

（2）测定步骤

① 吸取 200 ml 水样于 500 ml 烧杯中，加入 1 ml 醋酸锌溶液（必须过量）以沉淀硫化氢及硫化物，过滤，并用水小心洗涤原水样瓶及滤纸 3～4 次。

② 将带有沉淀的滤纸放入碘量瓶中，用玻璃棒捣碎滤纸，加 50 ml 蒸馏水及 10 ml 碘液，再加入 1 ml 浓盐酸，摇匀，在暗处放置 5 min。

③ 以 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加 1 ml 淀粉溶液继续滴定至蓝色消失，记录用量 V_1。

④ 空白实验，取滤纸一张，加 50 ml 蒸馏水，用玻璃棒捣碎并准确加入 10 ml 0.05 mol/L 碘液及 1 ml 浓盐酸，摇匀后．用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液按上述步骤③进行滴定，记录用量为 V_2。

（3）结果计算

$$\text{总硫化物}(S^{2-},\text{mg/L})=\frac{(V_2-V_1)\times c\times\frac{32.06}{2000}\times1000}{200}\times1000=(V_2-V_1)\times c\times80.15$$

式中 V_2——滴定空白消耗硫代硫酸钠体积，ml；

V_1——滴定水样消耗硫代硫酸钠体积，ml；

c 硫代硫酸钠物质的量浓度，mol/L。

（4）注意事项

① 在水样的 pH 值较低时，水中的各种硫化物会分解成 H_2S 而消失。因此测定水中的硫化物及硫化氢时，最好在现场测定，否则在采样后以 200 ml 水样加入 1 ml 醋酸锌为例作为固定剂，使它固定下来再送化验室分析。

② 加醋酸锌固定硫化物时，必须在碱性溶液中进行，一般情况下 200 ml 水样中，加入 40%氢氧化钠溶液 2 滴（0.1 ml），使 pH 值在 9～10 之间。

9.1.7.2 碘量法（Ⅱ）

一般碘量法（Ⅰ）测定水中硫化物，所消耗的物质不仅仅是硫化物，而还原物质和有机物都存在与碘反应的可能而消耗碘。因此，含有还原性物质和有机物污染的废水，不能直接用上述一般碘量法（Ⅰ）进行测定，而应将水样处理使硫化物转变为硫化氢，再用醋酸锌吸收，以除去干扰物质后，再用碘量法进行测定。

此法适用于硫化物浓度超过 1 mg/L 的水样。

（1）测定原理 同碘量法（Ⅰ）。

(2) 测定步骤

① 水样处理

a. 按图 9-1 装好二氧化碳发生装器 1，在气体洗瓶 2 中装适量的水，水样瓶 3 及吸收瓶 4 和 5 中，暂不加水样和醋酸锌吸收液。

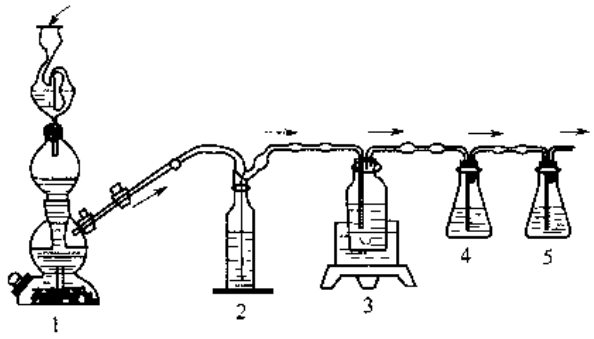


图 9-1 硫化氢测定装置图

b. 用橡皮管将 1、2、3、4 和 5 连接，然后打开气体发生器的活塞，通入二氧化碳，驱出整个系统内的空气。

c. 在吸收瓶 4 和 5 中各加 5 ml 醋酸锌溶液及 95 ml 蒸馏水。

d. 在水样瓶中，加入 200～500 ml 水样，加入 10 ml 浓盐酸使水样呈显著酸性，迅速将瓶塞盖紧。并把全套装置连接好。

e. 此时迅速在水浴锅上加热至沸腾，并打开气体发生器活塞，以每分钟 100～150 个二氧化碳气泡通入约 2 h。

f. 从水样瓶和吸收瓶中间将连接管拿开，醋酸铅试纸用水润湿后放在水样瓶出口处，如试纸不变黄，表示 H_2S 已经完全赶出，如试纸变色，还要继续通入 CO_2，直到 H_2S 完全赶出为止。

② 滴定测定

a. 取下吸收瓶 4 和 5，将吸收液倾入碘量瓶中，并用少量水分别多次洗涤吸收瓶合并于碘量瓶中。

b. 同时另取碘量瓶，加入 10 ml 醋酸锌及 190 ml 蒸馏水做空白试验。

c. 向试样瓶和空白试验瓶各 10 ml 碘液，碘液的量除与 H_2S 完全作用外，必须有少许过量的碘。

d. 加入 5 ml 浓盐酸，盖好瓶盖，混合后在暗处放置 5 min。

e. 用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止，记录用量。

(3) 结果计算

$$\text{总硫化物}(S^{2-},\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times \frac{32.06}{2000} \times 1000 \times 1000}{V_0}$$

式中 V_1——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_2——滴定水样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0——水样体积，ml；

c——硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度，mol/L。

9.1.8 挥发酚

酚类是苯的羟基衍生物，造纸工业废水中可能存在的酚是一元、二元以至多元酚的混合体。在蒸煮时，木素分解产生酚的化合物，尽管在废液中由于含量低或毒性不大，但漂白废水中经氯化产生的四氯邻苯二酚和四氯邻苯二醌等，则毒性较大，对水生物不利。目前有许多造纸厂，其废水的酚含量都超过国家规定的排放标准，急需及时治理。

测定废水中酚含量常用的4-氨基安替比林比色法。该法以苯酚作为标准，用蒸馏法将其蒸出，表示水样中挥发酚类的含量。

9.1.8.1 预蒸馏法

对于污染严重的水样，在蒸馏以前，要用下法消除干扰物。

去除氧化剂（如氯）。加入碘化钾和酸，如游离出碘即说明水样中有氧化剂。可加入过量的硫酸亚铁或亚砷酸钠除去。

去除硫化物。用磷酸把水样pH值调至4.0，搅拌曝气，以消除二氧化硫及硫化氢。每升水样再加入1 g硫酸铜。

去除油类。用浓氢氧化钠溶液调节水样pH值到12～12.5，用四氯化碳从水样中提取油类（500 ml水样用20 ml四氯化碳提取两次），弃去四氯化碳层。加温蒸除液层中漂浮的四氯化碳。再用磷酸调节pH值到4.0，每升水样加1 g硫酸铜。

(1) 使用仪器 500 ml全玻璃蒸馏器。

(2) 使用试剂 本法所用水均应为无酚水。无酚水可以用以下几种方法制备。

① 置普通蒸馏水于全玻璃蒸馏器中，加氢氧化钠溶液至强碱性，再滴加高锰酸钾溶液至深紫色，加热蒸馏，馏出液贮于硬质玻璃瓶中。

② 于每升水中加0.2 g活性炭，充分振摇，放置过夜过滤，贮于硬质玻璃瓶中。

(3) 测定步骤 量取250 ml待测水样于蒸馏瓶中。加2滴甲基橙溶液，用磷酸溶液将水样调至橙红色（此时pH值约为4）。加入5.0 ml硫酸铜溶液（如取样时已加过硫酸铜，就不要再加入），加入数粒玻璃珠。以250 ml量筒或者容量瓶收集馏出液，加热蒸馏。待蒸馏出225 ml后，暂停蒸馏。液面静止后，加入25 ml水。继续蒸馏到馏出液为250 ml时为止。

9.1.8.2 4-氨基安替比林-氯仿萃取比色法

(1) 测定原理 酚类与4-氨基安替比林反应。在碱性条件下和氧化剂铁氰化钾的作用下，生成橘红色的吲哚酚安替比林染料。其水溶液呈红色，在510 nm波长处有最大吸收。

若用氯仿萃取此染料，可在460 nm波长比色测定。

由于对位有取代基的酚类不能与4-氨基安替比林发生显色反应，所以此法测定的只是苯酚和邻位、间位酚。此外，邻位和间位酚发色后的吸光度都低于苯酚。因此，本法选用苯酚作为标准，所测的结果仅代表水样中挥发酚的最小浓度。

用13 ml氯仿提取，3 cm比色皿比色，酚的最低检出浓度为0.002 mg/L，测定上限为0.06 mg/L。

(2) 使用仪器 分光光度度计。

(3) 使用试剂 以下试剂均用无酚水。

① 酚标准贮备液。称取1 g酚溶于新煮沸并冷却的蒸馏水中，稀释至1 L。按下法标定。

取10.00 ml需标定的酚贮备液于250 ml碘量瓶中，加水稀释至100 ml。加入10.0 ml 0.1 mol/L溴酸钾-溴化钾溶液，立即加入5 mol浓盐酸，盖好瓶塞，摇匀，于暗处静置10 min。加入1 g碘化钾，摇匀。5 min后，用0.025 mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄。再加入1 ml淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好消失。记录用量，同时用蒸馏水代替酚贮备液做空白滴定，记录用量。

$$\text{酚标准溶液（mg/ml）}=\frac{(V_1-V_2)c\times 15.67}{V}$$

式中 V_1 ——空白滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_2—— 滴定酚贮备液时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V——酚贮备液的体积，10 ml；

15.67——酚（$\frac{1}{6}C_6H_5OH$）摩尔质量，mol/L。

② 酚标准中间液。将酚贮备液稀释至每毫升含 0.10 mg 酚。

③ 酚标准使用液。吸取 5.00 mL 酚标准中间液，用新煮沸并冷却的蒸馏水稀释至 500 ml，每毫升含 1.00 μg 酚。使用前 2 h 配制。

④ 缓冲溶液。称取 20 g 氯化铵溶于 100 ml 浓氢氧化铵中，调节 pH 值为 9.8。

⑤ 4-氨基安替比林溶液。称取 2.0 g 4-氨基安替比林溶于水中，稀释至 100 ml。每天用时新配，或贮于棕色瓶中置于冰箱内可稳定一周。

⑥ 铁氰化钾溶液。称取 8.0 g 铁氰化钾溶于 100 ml 水中，每周新配。

（4）测定步骤

① 将 250 ml 馏出液全部转入 500 ml 分液漏斗中，或少取馏出液稀释到 250 ml，使溶液的酚含量不大于 15 μg。

② 配制一系列含酚的标准液 0、0.50 μg、2.00 μg、4.00 μg、6.00 μg、8.00 μg、10.00 μg、15.00 μg 的 250 ml 溶液，移入另外的几个 500 ml 的分液漏斗中。

③ 分别加入 2 ml 缓冲溶液、15 ml 4-氨基安替比林溶液，彻底混匀。加入 1.5 ml 铁氰化钾溶液，再彻底混匀，静置 10 min 显色。

④ 准确加入 13 ml 氯仿，剧烈振摇 2 min，静置分层。

⑤ 擦干分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团脱脂棉，将氯仿直接放入比色皿中。

⑥ 在 460 nm 波长，以氯仿为参比，使用 3 cm 比色皿测量各标准液的吸光度，扣除试剂吸光度读数后，绘制标准曲线。同时测量样品的吸光度，从标准曲线上查出样品中含酚量。

（5）结果计算

$$\text{酚}(C_6H_5OH)=\frac{\text{测得酚量}(\mu g)}{\text{水样体积}(ml)}$$

（6）注意事项

① 如所测水样含有挥发性酚，经蒸馏，馏出液仍带酸性，此时宜先加 5 ml 5%氯化铵溶液。再用浓氨水把 pH 值调至 10.0±0.2。

② 在样品和标准溶液中加入缓冲溶液和 4-氨基安替比林溶液以后，一定要混匀才能加入铁氰化钾溶液。否则结果严重偏低。

③ 萃取比色中，试剂空白以氯仿为参比的吸光度应在 0.10 以下，否则 4-氨基安替比林溶液应重新配制或采用分析纯新出厂产品。

④ 当苯酚试剂呈红色时则需精制。方法如下。

取经水浴上融化后的苯酚至于适量的蒸馏瓶中，插一支 250 ℃温度计，加热蒸馏（以空气冷凝、注意保温），收集 182～184 ℃的馏分，精制的酚冷却后，应为无色，低温时析出结品，贮于暗处。

9.1.8.3 直接光度法

水样含酚浓度在0.1～5 mg/L时，可采用直接光度法。

(1) 测定步骤

① 绘制标准曲线。于50 ml比色管中分别加入0、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml酚标准中间液，用水稀释至50 ml，加入0.5 ml缓冲溶液，1 ml 4-氨基安替比林溶液，摇匀，再加入1 ml铁氰化钾溶液，彻底混匀。放置15 min后，于510 nm波长处用1 cm比色皿，以试剂空白为参比测定吸光度。

② 水样测定。取50 ml馏出液（含酚量＜0.25 mg）或取适量馏出液，用水稀释至50 ml，放入比色管中。

以下同上述标准曲线的操作步骤。

(2) 结果计算

$$酚(C_6H_5OH,mg/L)=\frac{测得酚量(\mu g)}{水样体积(ml)}$$

9.1.9 硫酸盐

9.1.9.1 测定原理

硫酸盐的测定除采用硫酸钡重量法以外，还可以采用铬酸钡容量法。该法是在酸性溶液中，铬酸钡可与硫酸盐生成硫酸钡沉淀及重铬酸，其反应如下：

$$2BaCrO_4+2Na_2SO_4+4HCl\longrightarrow 2BaSO_4\downarrow+4NaCl+H_2CrO_7+H_2O$$

将处理后的水样进行中和及过滤，其滤液加入碘化钾及盐酸，其氧化还原反应释放出相当量的碘，计算硫酸盐的量，每一个硫酸盐离子相当于三个碘原子。其反应如下：

$$H_2CrO_7+6KI+12HCl\longrightarrow 2CrCl_3+3I_2+6KCl+7H_2O$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\cdots\rightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

9.1.9.2 使用试剂

铬酸钡悬浮液。称取19.44 g分析纯铬酸钾与24.44 g分析纯氯化钡（$BaCl_2\cdot 2H_2O$），分别溶于1000 ml蒸馏水中，加热至沸。将两液同时倒入3000 ml的烧杯内，此时生成黄色铬酸钡沉淀，待沉淀物下降后，倒出上层清液，然后每次用1 L蒸馏水洗涤沉淀物，共需洗涤5次左右，最后加蒸馏水至1000 ml，使其呈悬浮液。每次使用前必须使铬酸钡悬浮液混合均匀。每5 ml铬酸钡悬浮液，可以沉淀48 mg左右的硫酸根。

9.1.9.3 测定步骤

① 200 ml水样，置于500 ml锥形瓶中，另取200 ml蒸馏水于另一锥形瓶中作为空白试验。

② 向各锥形瓶中加入2.5 mol/L盐酸调节水样至中性，加热煮沸后，各加5 ml铬酸钡悬浮液及1 ml盐酸溶液，再煮沸5 min。

③ 取下锥形瓶放冷后，向每瓶徐徐加入1∶2氢氧化钠溶液，将溶液中和至石蕊试纸刚变蓝色为止。

④ 将各瓶内溶液分别移入250 ml容量瓶中，加蒸馏水至刻度，混合均匀后过滤，弃去最初滤出的20 ml滤液。

⑤ 分别吸取100 ml滤液置于250 ml碘量瓶中，加入10 ml 10%碘化钾溶液及5 ml盐酸盖好瓶塞，并混合均匀。

⑥ 将瓶放在暗处静置 20 min，然后用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好退去为止。分别记录 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液用量（ml）。

9.1.9.4 结果计算

$$\text{硫酸盐(mg/L)} = \frac{(V_2-V_1)\times 0.05\times\frac{SO_4^{2-}}{3}\times\frac{250}{100}\times 1000}{V_0} = \frac{(V_2-V_1)}{V_0}\times 4002.5$$

式中 V_1——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_2——水样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0——最初水样体积，ml。

过滤时，有时沉淀由于过细易于通过滤纸，故应用两张滤纸过滤。

9.2 废气的分析

造纸工业排放的废气对我们赖以生存的大气也会造成污染，尤其是硫酸盐制浆厂污染十分严重，因为在硫酸盐法制浆产生的废气中含有硫化氢和甲硫醇，其臭味扩散极快，即使在空气中含量极低也会被人的呼吸器官明显感觉出来，对人体造成危害。因此分析废气中有害气体的含量，对于保护环境、造福人类有着十分重要的意义。

9.2.1 取样方法

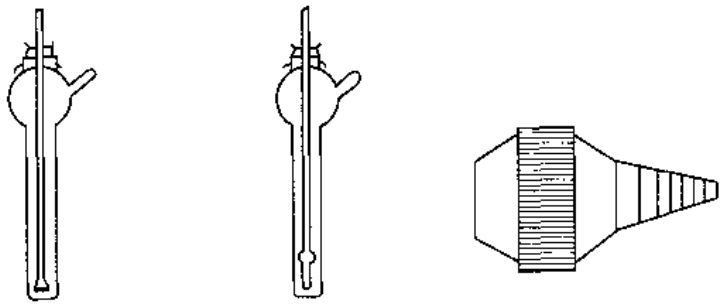
由于有害物质在大气中的存在形式、浓度和分析方法的灵敏度不一样，采集空气的方法也就不同。普遍使用的是抽气采样法，是将大量的空气通过液体吸收剂或固体吸附剂，把需要测定的物质吸附或阻留，使原来空气中浓度很小的物质得到浓缩，然后再进行测定。使用抽气采样法测得的结果为采样时间内有害物质的平均浓度。

9.2.1.1 使用仪器

采样仪器可分为收集器、流量计和抽气动力三部分。

(1) 收集器 分为液体采样器和固体采样器，前者盛有液体吸收液；后者则装有滤膜、滤纸等固体物质。

液体采样器主要有喷泡式采样瓶和冲击式采样瓶两种，如图 9-2。它们都是利用抽气法使被测物质通过溶液或溶剂，产生溶解作用或化学反应使样品被吸收而采集。喷泡式采样瓶主要用于收集气态、蒸气态雾状气溶胶。吸收效率决定于下端玻璃板孔径的大小、吸收液面的高低和抽气速度。冲击式采样瓶主要用于采集粉尘及烟，采样效率决定于尖嘴的大小和尖



(1)喷泡式空气采样瓶　(2) 冲击式空气采样瓶　(3) 滤膜采样夹

图 9-2 采样瓶

嘴与底瓶的距离。

固体采样器是将滤膜或滤纸固定在采样夹上，采集粉尘、烟等。主要作用是过滤。除滤膜过滤作用外，还有静电作用，所以对粉尘的阻留能力非常高。空气在通过滤膜或滤纸时，被测物质则吸附在上面。

(2) 流量计　测量空气流量的仪器，通过流量计来计算所采空气的体积。

(3) 抽气动力　经常使用的是定量手抽筒和电动抽气泵两种。手抽筒每次可抽吸 110～130 ml 空气，使用前必须经过校正，一般校正至每次抽气量为 125 ml（抽 8 次即相当于 1 L）。便于计算。手抽筒适用于采样量少，无电源的场合。电动抽气泵可根据需要调节抽气量，适用于抽气速度大和采样量多的场合。

9.2.1.2　采样体积换算

空气体积因空气状态的不同而不同，如温度、压力的改变，空气体积均有所改变。在采样时一定要记录当时的温度、压力，以便换算成标准状态下的采样体积，其单位以升或立方米计算。换算按下式进行：

$$V_0=\frac{V\times 273\times p}{(273+t)\times 760}$$

式中　V_0——换算成标准状态下采样体积，L；

V——现场温度下采样体积，L；

p——采样时的大气压，mmHg；

t——采样现场温度，℃。

9.2.2　分析项目

9.2.2.1　二氧化硫

二氧化硫的测定方法有很多，这里主要介绍碘量法。

(1) 测定原理　被测气体中的二氧化硫被氨基磺酸胺和硫酸铵混合溶液吸收，用碘标准溶液滴定。按滴定量计算出二氧化硫的浓度。

反应如下：

$$SO_2+H_2O\longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3+H_2O+I_2\longrightarrow H_2SO_4+2HI$$

测定范围：140～5700 mg/m³。

(2) 应用仪器　气体采样装置等。

(3) 使用试剂　取 11 g 氨基磺酸铵、7 g 硫酸铵，加入少量蒸馏水，搅拌使其溶解，继续加蒸馏水至 1 L，以 0.05 mol/L 硫酸和 0.1 mol/L 氨水调节 pH 值至 5.4。

(4) 采样方法　串联两个玻璃筛板吸收瓶，瓶中各装入 50 ml 吸收液，以 0.5～1 L/min 流量采气 10～20 min，记录采样的体积和温度。

(5) 测定步骤　采样后，将第二个吸收瓶的吸收液倒入第一个吸收瓶内，用少量吸收液洗涤第二个吸收瓶 1～2 次，洗涤液并入第一个吸收瓶中，加吸收液至 125 ml 标线，混匀。吸取此样品 10～25 ml（视浓度大小而定）于锥形瓶中。以 0.005 mol/L 碘标准溶液滴定至蓝色。记下消耗量（ml）。

另外，取相同体积吸收液，进行空白滴定，记下消耗量（ml）。

(6) 结果计算

$$\text{二氧化硫}(mg/m^3)=\frac{(V_1-V_2)c\times 32.0\times\frac{125}{V_3}\times 1000}{V_0}$$

式中 V_1——滴定样品消耗碘标准溶液的体积，ml；

V_2——滴定空白消耗碘标准溶液的体积，ml；

V_3——滴定时所取样品溶液的体积，ml；

V_0——换算成标准状况下的取样体积，L；

c——碘标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

32.0——二氧化硫（$1/2SO_2$）的摩尔质量，g/mol。

说明：1. 当有硫化氢、甲醛等还原性物质存在时，对测定结果有影响。

2. 有二氧化氮存在时，不影响测定结果。

9.2.2.2 灰尘

大气是一种特殊的多元性气溶胶，它是气体的分散介质，在这介质中悬浮着各种物质的最小微粒。在工业集中的地区，因工矿企业、锅炉、交通运输而排入空气的飞尘、焦炭微粒、未烧尽的煤灰、煤烟和各种各样的生产性灰尘，都大量地分散到大气中去，影响环境卫生，在工业区以外的地方，大气中也含有一定数量的灰尘。

（1）灰尘自然沉降量

① 测定原理。利用灰尘的自然重力沉降，将大气中自然沉降的灰尘（包括煤尘）收集在一个集尘的瓶内，用重量法测出重量，可以测出大气受烟尘污染的相对程度，以每月每平方公里面积上沉降的灰尘的吨数表示。

② 采样方法。用普通 500～1000 ml 广口试剂瓶（或方形的标本瓶），放置离地面 4～10 m 高的支架上，放置一月收集烟尘，采回分析，为防止烟尘被风吹出，可在瓶口加装防护罩。

③ 测定方法。将采样瓶中所有灰尘及雨水，用蒸馏水多次冲洗至已恒重的玻璃蒸发皿中。如有昆虫、树叶等异物，应小心剔除。将蒸发皿置于水浴上蒸发至干，再将蒸发皿放在 105 ℃烘箱内干燥 1～2 h，取出放在干燥器内，30 min 后称重，再烘半个小时，冷却 30 min 称重，直至恒重。蒸发皿前后两次质量差，即为灰尘质量。

④ 结果计算

$$\text{灰尘自然沉降量}[\text{吨}/(\text{平方公里}\cdot\text{月})]=\frac{W_2-W_1}{A}\times\frac{30}{\text{采样天数}}$$

式中 W_1——蒸发皿质量，g；

W_2——灰尘和蒸发皿质量，g；

A——采样瓶口面积，m^2；

$\frac{30}{\text{采样天数}}$——换算成每月以 30 天计。

（2）飘尘

① 测定原理。将一定体积的大气通过已知质量的滤膜，使大气中灰尘阻留在滤膜上。根据采样滤膜的增加质量，测出大气中飘浮灰尘的浓度。

② 应用仪器

a. 大气采样器或电动抽气机。

b. 流量计（流量 20～40 L/min）。

c. 聚乙烯滤膜。

d. 滤膜采样夹。

③ 采样方法。将已知质量的滤膜装在滤膜采样夹内，用大气采样器以每分钟 20 L 的流量，采集大气 8～10 m^3。

④ 测定方法。将滤膜用镊子从滤膜采样夹中取出，使采样面向内对折两次（成扇形），放在分析天平上称重。

$$飘尘（mg/m^3）=\frac{W_2-W_1}{V_0}$$

式中 W_1——滤膜质量，mg；

W_2——飘尘和滤膜的质量，mg；

V_0——换算成标准状况下的取样体积，m^3。

9.2.2.3 *硫酸盐浆恶臭的计算*

硫酸盐浆恶臭的测定主要包含硫酸盐制浆厂边缘地区 CH_3SH、H_2S、$(CH_3)_2S$ 和 $(CH_3)_2S_2$ 的浓度。

（1）测定方法

① 取样。打开预先用真空泵充分除去气体的气体取样容器（见图 9-3 所示）的阀门，进行取样。

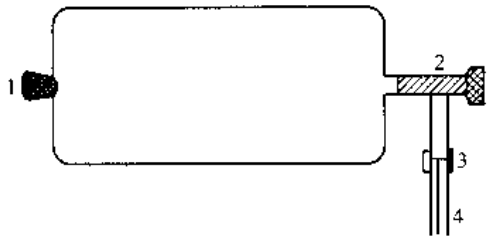


图 9-3 气体取样器

1—硅酮橡胶塞子；2—氟树脂阀门；3—硅酮橡胶管；4—毛细管

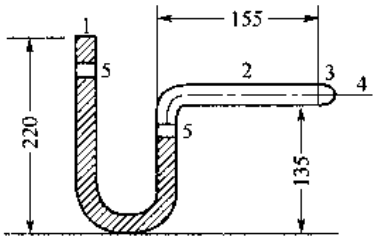


图 9-4 试样浓缩管

1—硅酮橡胶塞子；2—毛细管；3—环氧树脂黏结剂；4—不锈钢注射针；5—石英玻璃纤维

② 试样的浓缩。取样 1 h 后，按图 9-5 所示将气体取样容器与经过液氧冷却的试样浓缩管（见图 9-4）接通．用真空泵抽气数分钟，将取样容器中的检测气体成分收集到试样浓缩管内。然后在 100 ℃左右的氮气中进行燃烧，同时进行空气试验，以确认其中没有有害成分。

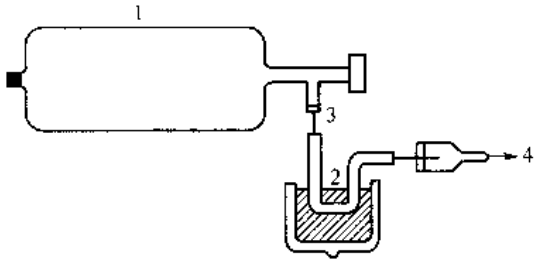


图 9 5 试料浓缩方式

1--气体取样容器；2—试样浓缩管；3—不锈钢注射针；4—真空泵

③ 气体色谱分析。在液氧冷却的情况下，把装有被测成分的浓缩管接通到的气体色谱仪上。把载气输入试样浓缩管内，载气流量必须稳定。在确认监测器没有监测迹象后，在 2 min 左右的时间内，将试样浓缩管的温度从 −183 ℃升高到 100 ℃，然后将被测成分输入到气体色谱仪内。

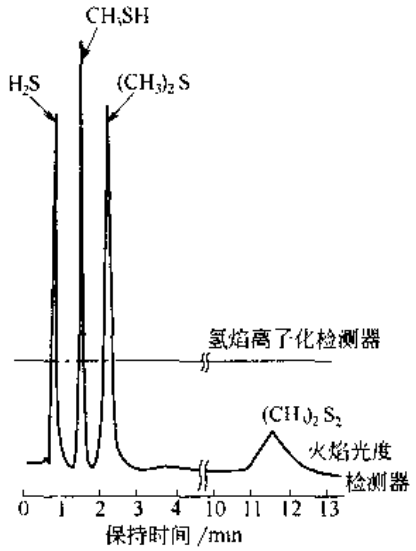


图 9-6 硫化物的气相色谱图示例

色谱柱为 2-氰乙氧基丙烷，2 m 玻璃柱管，70 ℃载气，氮气 40 ml/min，氢气 40 ml/min，空气 40 ml/min，检测器为火焰光度检测器/氢焰离子化检测器

④ 绘制监测曲线。以 CH_3SH、H_2S、$(CH_3)_2S$ 作为标准溶液，经过适当稀释后，取几微升溶液注入经过液氧冷却的浓缩管内，然后按上述程序进行操作。把所得到的色谱图峰值高度绘制成检测曲线，见图 9-6。

⑤ 浓度计算。根据检测曲线计算出气体试样中的 CH_3SH、H_2S 或 $(CH_3)_2S$ 的数量，并按下式算出它们在大气中的浓度。

(2) 结果计算

$$c=\frac{22.4A}{1000MV\dfrac{273}{273+t}\cdot\dfrac{p}{101300}}$$

式中 c——大气中被测成分的浓度，g/m^3；

A——被测成分的含量，μg；

M——被测成分的摩尔质量，g；

V——气体试样量，L；

t——取样时气温，℃；

p——取样时的气压，Pa。

9.3 废渣的分析

工业废渣是工业生产过程以及人类对环境污染控制过程中排出的废渣、粉尘、污泥。工业废渣不但占用大量的土地，有的废渣本身有较大的毒性，同时还造成第二次污染。例如电站的粉煤灰；化学车间的白泥及石灰渣；备料工段的废渣。对废渣污染监测包括三个内容：废渣成分的分析、对水的污染、对空气的污染。

9.3.1 废渣成分的分析

主要目的是通过对废渣进行化学成分的分析，了解有毒物质的含量情况，以便采取相应的处理措施。

通常用化学分析方法进行。

① 溶解试样，配置溶液。试样的处理方法有酸溶法、碱溶法、盐溶法，或有机试剂法，应以具体情况选用不同的方式。

② 分析有毒物质成分及其他成分。有毒物一般包括毒金属、氰化物、有毒有机物等。必须根据具体的情况选定测定项目。

9.3.2 废渣对水质的污染

废渣长期堆放，经过雨雪淋溶，可溶成分随水进入土壤中或流入河流，发生酸化、碱化、盐化、重金属化污染等。可按废水的检测方法进行污染监测。

9.3.3 废渣对空气污染的监测

废渣在堆放过程中经过风化，粉尘可随风而起污染空气，有毒气体也可挥发到空气中污染空气。可按空气污染的监测方法进行。

9.3.4 思考题

① 制浆造纸工业为什么要进行环境监测？国家对造纸废水和废气排放有哪些规定？

② 制浆造纸废水测定的项目有哪些？

③ 什么叫化学耗氧量？酸性高锰酸钾法测定的原理是什么？写出反应方程式。

④ 什么叫溶解氧？溶解氧的大小对水源有何影响？其测定方法有哪些？

⑤ 什么叫生物耗氧量？测定该项目有何作用？测定原理是什么？测定时应注意哪些事项？

⑥ 制浆造纸工业为什么要进行废气分析？废气应该怎样取样？废气分析化验的项用有哪些？废气中二氧化硫测定的方法有哪些？

⑦ 制浆造纸生产过程中产生哪些污染？产生的主要污染物是什么？

⑧ 废水的检测项目有哪些？

⑨ 测定废水中的硫化物时为什么要进行预处理？有几种处理方法？

参 考 资 料

1 孙守田. 化验员基本知识. 北京：化学工业出版社，1980. 8

2 北京造纸所编. 造纸工业化学分析. 北京：轻工业出版社，1979. 3

3 四川省轻工业局制浆造纸研究所汇编. 制浆造纸实验方法. 1970

4 营口造纸厂汇编. 制浆造纸分析检验方法. 1973

5 岳阳造纸厂编. 化验与检验分析. 1990.9

6 王彩芝等. 制浆造纸分析与检验. 湖南省造纸科技情报站，1991

7 屈维均主编. 制浆造纸实验. 北京：轻工业出版社，1990

8 王彩芝，吕国增. 制浆造纸化验、检验基本知识. 湖南省造纸科技情报站，1983. 3

9 轻工业标准化编辑出版委员会. 造纸工业测试方法汇编

10 国家轻工业局质量标准处编. 中国轻工业标准汇编·造纸卷（上册）. 北京：中国标准出版社，1999

11 李学良，刘书钗. 亚铵及亚铵法制浆漂白技术. 北京：中国轻工业出版社，1996. 10

12 污染源统一检测分析方法编写组编. 污染源统一检测方法废水部分. 技术标准出版社，1983. 8

13 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组编. 环境监测分析方法. 城乡建设环境保护部环境保护局出版社

14 全国造纸标准化中心. ISO造纸工业国际标准. 1993

附　录

一、溶液及试剂的配制

溶液及试剂的配置可按下述方法进行。

(1) 百分比浓度（质量/体积）

每 100 ml 溶液中含有的溶质的质量。本书中除有特殊说明外，百分比浓度的溶液都属于这一种。

5%硫酸溶液为 100 ml 硫酸溶液中含有 5 g 硫酸。

如用 96%浓硫酸配置此溶液，计算方法如下。

$$\text{相当于 5 g 硫酸的 96\%硫酸}=\frac{5\times 100}{96}=5.2\ \text{g}$$

96%硫酸的相对密度为 1.84，因此 $5.2\ \text{g 硫酸}=\frac{5.2}{1.84}=2.9\ \text{ml}$。量取 2.9 ml 96%硫酸加入水中，再稀释至 100 ml，即为 5%硫酸溶液。

(2) 物质的量浓度

每 1000 ml 溶液中所含有效溶质的物质的量。

a. 固体溶质。例如 4 mol/L 硫氰化铵溶液，即称取 304 g（4×76=304）硫氰化铵溶于水中，再稀释至 1000 ml。

b. 液体溶质。可按下式计算配制：

$$V=\frac{G}{S\times P}$$

式中　V——溶质体积，ml；

G——溶质质量，g；

S——溶质相对密度；

P-----溶质百分含量。

例如配制 2 mol/L 硫酸溶液，其含硫酸量应为 2×98.08=196.2 g。所使用的硫酸相对密度为 1.84，浓度为 96%，则应量取的溶质体积为：

$$V=\frac{196.2}{1.84\times 0.96}=112\ \text{ml}$$

即量取 112 ml 相对密度为 1.84 的硫酸加入水中，冷却后加水稀释至 1000 ml，即为 2 mol/L 硫酸溶液。

(3) 体积比

例如 1∶2 盐酸溶液，即 1 体积浓盐酸（相对密度为 1.19）与 2 体积水混合而成。

(4) 配制 0.02 mol/L 或更稀的标准溶液加水稀释配置

例如配制 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液 1000 ml，就可量取一定量的 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液加水稀释配制。量取量按下式计算：

$$c_1V_1=c_2V_2$$

式中 c_1——0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度；

V_1——应量取的 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液的体积，ml；

c_2——0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度；

V_2——需配置的 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液的体积，ml。

$$V_1=\frac{0.02\times1000}{0.1}=200$$

即应量取 200 ml 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液，加水稀释成为 1000 ml，即为 0.02 mol/L 高锰酸钾标准溶液。

二、标准溶液的配制

(1) 0.1 mol/L 盐酸溶液（1 L 中含有 3.65 g HCl）

量取 8.5 ml 浓盐酸（相对密度 1.19）加水稀释至 1000 ml，摇匀。

称取已于 270～300 ℃干燥至恒重的基准无水碳酸钠 0.2 g（称准至 0.0002 g）溶于 100 ml水中，加入 1～2 滴甲基橙指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至恰现红色。

$$\text{盐酸标准溶液的物质的量浓度 } c=\frac{G}{V\times0.053}$$

式中 G——无水碳酸钠的质量，g；

V——滴定时消耗的盐酸标准溶液的体积，ml；

0.053——与 1 ml 1 mol/L 盐酸相当的碳酸钠的质量。

(2) 0.05 mol/L 硫酸溶液（1 L 中含有 4.9 g H_2SO_4）

量取 3 ml 硫酸溶液（相对密度 1.84）与预先称有水的容器中，冷后，加水稀释至 1000 ml。

标定方法与盐酸标准溶液相同。

(3) 0.1 mol 氢氧化钠溶液（1 L 中含有 4 g NaOH）

称取 4.2 g 纯 NaOH 溶于新煮沸而已冷却的水中。冷后，加入新煮沸而已冷却的水 1000 ml。

精确量取 25 ml 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液于 250 ml 锥形瓶中，加入 2～3 滴酚酞指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色恰好消失为止。

$$\text{氢氧化钠溶液物质的量浓度 } c_2=\frac{V_1c_1}{V_2}$$

式中 V_1——滴定时所消耗的盐酸标准溶液的体积，ml；

c_1——盐酸标准溶液的物质的量浓度；

V_2——氢氧化钠溶液的体积，ml。

(4) 0.5 mol/L 氢氧化钾溶液（1 L 中含 28.06 g KOH）

称取 30 g 纯氢氧化钾溶于 1000 ml 新煮沸而已冷却的水中。

精确量取 25 ml 0.5 mol/L 氢氧化钾溶液于 250 ml 锥形瓶中，加入 2～3 滴酚酞指示剂，用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色恰好消失为止。

(5) 0.5 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液（1 L 中含有 28.06 g KOH）

称取 30 g 氢氧化钾溶于 10 ml 新煮沸而已冷却的水中。加入无水乙醇稀释成为1000 ml，摇匀。静置过夜以便碳酸盐下沉，再倾出清液贮于棕色试剂瓶中备用。

标定法与 0.5 mol/L 氢氧化钠标准溶液相同。

(6) 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (1 L 含有 24.82 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)

称取 25 g 硫代硫酸钠以及 0.2 g 无水碳酸钠溶于 1000 ml 水中。慢慢煮沸 10 min。冷后，将溶液保存于由玻璃塞的试剂瓶中放置数日后过滤备用。

称取 0.1 g 已在 120 ℃干燥至恒重的基准碘酸钾 (称准至 0.0002 g) 于 300 ml 滴定瓶中，加入 100 ml 水溶解。加入 15 ml 10%的碘化钾溶液以及 20 ml 2 mol/L 硫酸。塞紧瓶塞，静置 5 min，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定。在近终点时，加入 3 ml 新配置的淀粉溶液继续滴定至蓝色恰好消失。

$$\text{硫代硫酸钠溶液的物质的量浓度} = \frac{G}{V_1 \times 0.0357}$$

式中 G——基准碘酸钾的质量，g；

V_1 ——滴定时所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

0.0357——与 1 ml 1 mol/L 硫代硫酸钠相当的碘酸钾的质量。

(7) 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液 (1 L 中含有 3.16 g $KMnO_4$)

称取 3.3 g 高锰酸钾于 2000 ml 烧杯中，加入 1000 ml 水溶解。煮沸 20～30 min，贮于带玻璃塞的棕色试剂瓶中，数日后用玻璃滤器过滤，滤液保存于有玻璃塞的棕色试剂瓶中。

称取 0.2 g (称准至 0.0002 g) 已在 105～110 ℃干燥至恒重的基准草酸钠溶于 50 ml 水中，加入 8 ml 浓硫酸。用 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至接近终点时，加热至 70 ℃继续滴定至粉红色能保持 30 s 不消失。

$$\text{高锰酸钾物质的量浓度 } c = \frac{G}{V \times 0.067}$$

式中 G——基准草酸钠的质量，g；

V_1 ——高锰酸钾溶液用量，ml；

0.067——与 1 ml 0.02 mol/L 高锰酸钾相当的草酸钠的质量。

(8) 0.05 mol/L 碘溶液 (1 L 中含有 12.6904 g I_2)

称取 13 g 碘片以及 35 g 碘化钾于烧杯中，加入 50 ml 水，搅拌使碘片全溶，稀释成为 1000 ml，贮于棕色试剂瓶中，摇匀，放置暗处及冷处备用。

精确量取 25 ml 碘溶液溶于 250 ml 定碘瓶中，加入 5 ml 20%的醋酸，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至显黄色时，加入 3 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色恰好消失。

$$\text{碘溶液物质的量浓度 } c = \frac{V_1 c_1}{V_2}$$

式中 V_1——0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_1—— 硫代硫酸钠标准溶液物质的量浓度；

V_2——碘溶液用量，ml。

(9) 0.05 mol/L 硫酸亚铁铵溶液[1 L 中含有 19.61 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]

称取 40 g 硫酸亚铁铵溶于 300 ml 硫酸中，稀释成为 1000 ml。

精确量取 25 ml 0.05 mol/L 硫酸亚铁铵溶液，加入 25 ml 新煮沸而已冷却的水中。用 0.05 mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定至呈粉红色保持 30 s 不消失。

$$\text{硫酸亚铁铵溶液物质的量浓度 } c = \frac{V_1 c_1}{V_2}$$

式中 V_1——高锰酸钾标准溶液用量，ml；

c_1—— 高锰酸钾标准溶液物质的量浓度；

V_2——硫酸亚铁铵溶液用量，ml。

(10) 0.1 mol/L 硝酸银溶液（1 L 中含有 16.99 g $AgNO_3$）

称取 17 g 硝酸银溶于水中，稀释成为 1000 ml。

称取 0.2 g 已在 500～600 ℃高温炉中灼烧 2 h 的基准氯化钠（称准至 0.0002 g）溶于 100 ml 水中，加入 3～4 滴铬酸钾指示剂。用 0.1 mol/L 硝酸银溶液滴定至恰现红色。

(11) 0.1 mol/L 硫氰化铵溶液（1 L 中含有 7.811 g NH_4SCN）

称取 8 g 硫氰化铵溶于水中，稀释成为 1000 ml。

精确称取 0.5 g（称准至 0.0002 g）已在 105～110 ℃干燥至恒重的硝酸银溶于 100 ml 水中，加入新煮沸而已冷却的 6 mol/L 硝酸 10 ml、1 ml 铁铵矾饱和溶液，用 0.1 mol/L 硫氰化铵溶液滴定至恰现红色。

$$\text{硫氰化铵物质的量浓度 } c=\frac{G}{V\times 0.1699}$$

式中 G——硝酸银质量，g；

V——硫氰化铵用量，ml；

0.1699——与 1 ml 1 mol/L 硫氰化铵溶液相当的硝酸银的质量。

(12) 0.1 mol/L 氯化钠基准溶液（1 L 中含有 5.846 g NaCl）

精确取已在 500～600 ℃高温炉中灼烧 2 h 的基准氯化钠 5.846 g（称准至 0.0002 g）溶于水中，然后移至 1000 ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀备用。

三、指示剂的配制

(1) 0.1%甲基橙

称取 0.1 g 甲基橙溶于水中，稀释成为 100 ml。此溶液在酸性溶液中呈红色，在碱性溶液中呈黄色，变色范围为 pH 值 3（红色）～4.4（橙黄色）。

(2) 0.1%甲基红

称取 0.1 g 甲基红溶于 95%乙醇中，在用此乙醇稀释成为 100 ml。此溶液在酸性溶液中呈红色，在碱性溶液中呈黄色，变色范围为 pH 值 4.4（红色）～6.2（黄色）。

(3) 1%酚酞

称取 1 g 酚酞溶于 50%乙醇中，在用此乙醇稀释成为 100 ml。此溶液在酸性溶液中呈无色，在碱性溶液中呈红色，变色范围为 pH 值 8.2（无色）～10（红色）。

(4) 0.04%酚红

称取 0.1 g 酚红溶于 5.7 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液中，加水稀释至 250 ml。此溶液在酸性溶液中呈黄色，在碱性溶液中呈红色，变色范围为 pH 值 6.8（黄色）～8.4（红色）。

(5) 5%铬酸钾

称取 5 g 铬酸钾溶于 100 ml 水中，加硝酸银呈微红色，放置 1～2 日过滤备用。

(6) 0.5%淀粉溶液

称取 0.5 g 可溶性淀粉溶于 10 ml 水中，搅拌下倒入 100 ml 正在沸腾的水中，再煮沸 2 min。

(7) 淀粉碘化钾指示剂

于 100 ml 新配置的 0.5%淀粉溶液中，冷却后加入 0.2 g 碘化钾，搅拌使其溶解。

(8) 淀粉碘化钾试纸

将滤纸条浸透在淀粉碘化钾溶液中，然后取出在暗处晾干，保存于密闭的棕色试剂瓶中备用。

(9) 1%钙指示剂

称取 0.1 g 钙指示剂与 10 g 氯化钾或硫酸钾研细混匀，用棕色瓶贮存。

(10) 2%，5%固体紫尿酸铵指示剂

称取 10 g 氯化钠与 0.2 g 紫尿酸铵，先以部分氯化钠与紫尿酸铵在玛瑙乳钵内研细混合后，再加入剩余的磨细氯化钠，混匀后，即为 2%固体紫尿酸铵指示剂，盛入褐色小瓶中备用。

称取 20 g 固体氯化钠或氯化钾与 1 g 紫尿酸铵混合研细，即为 5%固体紫尿酸铵指示剂，保存于干燥器中（用于水中钙离子测定）。

(11) 0.5%铬黑 T

称取 0.5 g 铬黑 T 溶解于 10 ml 氨-氯化铵缓冲溶液中，用乙醇稀释至 100 ml。

注：氨-氯化铵缓冲溶液（pH=10）的配制。称取 20 g 氯化铵溶解于少量的水中，加入 100 ml（相对密度为 0.9）浓氨水，然后移至 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度。

(12) 铁铵矾饱和溶液

取铁铵矾[$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$] 溶解于水，冷却使成饱和溶液（约含 40%）溶液，若呈棕色，逐渐加入 6 mol/L 硝酸使颜色消失为止。

四、我国造纸木材原料化学成分分析表

(一) 木材原料

种类	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%				多戊糖/%	蛋白质/%	果胶/%	木素/%	纤维素/%	多分解乳糖/%	多甘露蜜糖/%
				冷水	热水	乙醚	1%NaOH溶液							
云杉	川西	10.97	0.78	1.42	2.68	0.37	12.43	11.62	0.12	1.32	28.43	46.92	1.1	4.76
紫果杉	川西	10.74	0.72	1.56	2.49	0.42	11.56	12.12	0.68	1.21	28.58	45.87	1.68	5.14
臭松	东北	9.32	0.31	0.96	2.35	0.89	10.68	11.45	0.57	1.28	29.12	48.15	0.44	5.16
毛紫冷杉	川西	11.61	0.99	1.92	4.56	0.24	14.51	10.79	0.72	1.08	31.65	45.93	0.56	4.95
达紫冷杉	川西	11.13	1.21	2.42	5.18	0.15	15.62	10.5	0.76	1.01	30.54	46.45	0.21	5.02
臭松	东北	9.62	0.58	1.34	2.81	0.96	11.76	11.57	0.54	1.01	30.85	49.92	0.41	5.45
沙松	东北	9.83	0.47	1.46	3.47	0.65	12.75	10.18	0.69	1.01	30.06	49.72	0.25	5.24
真杉	福建	10.7	0.21	3.08	6.02	0.45	16.7	11.65	0.78	1.02	32.67	46.11	1.21	4.45
柳杉	浙江	10.48	0.35	1.09	2.96	0.36	21.28	11.86	0.8	1.12	32.47	48.37	0.62	5.32
马尾松	四川	11.47	0.33	2.21	6.77	4.43	22.87	8.54	0.86	0.94	28.42	51.86	0.54	6
落叶松	内蒙	11.67	0.36	0.59	1.9	1.2	13.03	11.27	—	0.99	27.44	52.55①	—	—
红松	东北	9.64	0.42	2.69	4.15	4.69	17.55	10.46	—	0.79	27.69	53.12①	—	—
桦木	四川	10.28	0.41	3.42	4.56	2.43	17.07	10.69	0.89	1.1	32.44	44.16	0.73	4.2
桦木	内蒙	12.34	0.82	1.69	2.36	2.16	21.32	25.9	·	1.69	22.91	53.43①	—	—
杨木	河北	11.31	0.32	1.38	2.46	0.23	15.61	22.61	0.73	1.76	17.1	43.24	0.86	0
云南松	云南	9.53	0.23	—	—	2.44	11.29	8.91	—	—	24.93	48.87	—	—
黄鳞松	广西	8.46	0.26	—	—	2.16	12.19	9.94	—	—	26.42	45.51	—	-

（二）竹类原料

种类	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%				多戊糖/%	果胶/%	木素/%	纤维素/%
				冷水	热水	乙醚	1%NaOH溶液				
毛竹	福建	12.14	1.1	2.38	5.96	0.66	30.98	21.12	0.7	30.67	45.5
毛竹	湖南	6.3	1.03	—	7.68	-	27.49	23.71	—	26.62	52.57[1]
小毛竹	甘肃天水	9.82	1.23	—	—	—	24.73	21.56	—	23.4	46.5
毛竹	广西	9.55	0.97	—		—	23.4	22.56	--	25.56	43.44
毛竹	安徽	13.4	1.55	—	—	—	24.46	21.91	—	21.91	42.33
慈竹	四川	12.6	1.2	2.42	6.78	0.71	31.24	25.41	0.71	25.41	44.35
白夹竹	四川	12.5	1.43	2.13	5.24	0.58	28.65	22.64	0.58	22.64	46.47
绿竹	广东	8.25	1.78	—	---	--	26.86	17.45	—	17.45	49.55
令竹	广西	9.21	1.17	—	—	—	22.13	21.29	—	21.29	46.18
丹竹	广西	9.12	1.93	—	—	—	23.46	18.54	—	18.54	47.88
黄竹	广西	9.31	2.91	—	—	—	26.06	17.97	—	17.97	49.96
甜竹	广西	9.23	3.46	—	—	—	21.55	19.56	—	19.56	49.22
杂竹	宁夏	6.31	1.43	—	5.55	—	29.92	23.15	—	23.15	41.85
苦竹	湖南	13.4	1.51	—	—	—	26.38	20.77	—	20.77	44.55
水竹	湖南	9.57	1.38	—	—	—	26.33	21.15	—		43.01

（三）草类原料（一）

种类	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%					多戊糖/%	蛋白质/%	果胶/%	木素/%	纤维素/%
				冷水	热水	乙醚	苯醇	1%NaOH溶液					
芦苇	河北	14.13	2.96	2.12	10.7	0.74	—	31.51	22.46	3.4	0.25	25.4	43.55
芦苇	东北盘锦	10.49	5.82	—	--	—	3.77	38.36	25.13	—	—	19.26	41.57
芦苇	江苏镇江	9.63	1.42	—	—	—	2.32	30.21	25.39	—		20.35	48.58
芦苇	湖北	10.5	2.23	—	—	—	2.39	29.86	23.4	—	—	20.72	50.15
获草	福建	13.86	2.06	4.58	12.3	0.68	—	27.15	26.82	4.5	0.21	23.9	40.2
麦草	河北	10.65	6.04	5.36	23.2	0.51	—	44.56	25.56	2.3	0.3	22.34	40.4
棉秆	四川	12.46	9.47	8.12	25.7	0.72	—	40.23	20.76	3.14	3.51	23.16	41.26
玉米秆	四川	9.64	4.66	10.7	20.4	0.56	—	45.62	24.58	3.83	0.45	18.38	37.68
小叶樟	黑龙江	5.84	2.74	—	—	—	6.92	43.27	20.68	—	—	18.68	39.57
高粱秆	河北	9.43	1.76	8.08	13.9	0.1	--	25.12	24.4	1.81	—	22.52	39.7
芨芨草	内蒙	11.12	2.95	8.3	10.5	1.69	—	39.62	25.98	--	1.08	16.52	49.14[1]
稻草	江苏	9.87	15.5	6.85	28.5	0.65	—	47.7	18.06	6.04	0.21	14.05	36.2
稻草	浙江嘉兴		10.92	-	-		8.43	52.73	19.55	—	—	11.23	36.85
稻草(沙田)	安徽泾县	—	13.39	—	—	—	3.64	45.31	22.45	—	---	11.66	39.12
稻草(泥田)	安徽泾县	—	16.79	—	—	—	4.06	50.06	20.15	-	—	8.32	37.58
稻草	河北	—	14	—	—	—	5.27	55.04	19.8	—	—	11.93	35.23

（四）草类原料（二）

种类	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%					多戊糖/%	果胶/%	木素/%	纤维素/%
				冷水	热水	乙醚	苯醇	1%NaOH溶液				
稻草	丹东	11.5	14.2	—	—	—	6.68	48.79	21.08	—	9.49	36.73
稻草	丹东	12.3	12.9	—	—	—	—	58.04	21.67	—	10.11	27.46
毛苇	内蒙	6.24	6.73	—	—	—	2.84	38.86	24.82	—	17.68	42.49
蔗渣	四川	10.4	3.66	7.63	15.88	—	--	26.26	23.51	0.26	19.3	42.16
蔗髓	四川	9.92	3.26	—	—	0.85	3.07	41.3	25.43	--	20.58	38.17
龙须草	广西	9.57	6.09	—	—	—	—	43.8	22.75	—	12.62	44.53

（五）麻类原料

种类	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%					多戊糖/%	果胶/%	木素/%	纤维素/%
				冷水	热水	乙醚	苯醇	1%NaOH溶液				
线麻	河北	9.25	2.85	6.45	10.5	5.03	6.72	30.76	4.91	2	4.03	69.51①
青麻	河北	8.89	1.26	2.55	3.92	4.89	4.06	11.87	18.79	0.37	15.42	67.84①
剑麻	海南岛	8.53	0.64	--	-	--	1.11	—	18.87	—	8.51	59.78
苎麻	四川	6.6	2.93	4.08	6.29	—	—	16.81	—	3.41	1.81	82.81
苎麻(二级)	四川	6.7	3.01	4.27	6.66	—	—	12.18	—	0.62	1.47	82.32
苎麻(三级)	四川	6.22	4.78	4.2	7.09	—	—	17.46	—	0.19	0.62	76.4
黄麻	四川	9.4	5.15	8.94	—	-	-	43.8	—	0.38	0.19	65.32

（六）树皮原料

种类(内皮)	产地	水分/%	灰分/%	溶液抽出物/%				多戊糖/%	果胶/%	木素/%	蛋白质/%	纤维素/%
				冷水	热水	乙醚	1%NaOH溶液					
桑皮	河北	—	4.4	—	2.39	3.37	35.47	10.42	8.84	8.74	6.13	54.81
构皮	贵州	11.25	2.7	5.85	18.92	2.31	44.61	9.46	9.46	14.32	6.04	39.08
雁皮	浙江	10.37	2.48	6.7	17.41	3.01	41.2	12.45	12.84	17.46	5.18	38.49
三桠	贵州	12.43	3.25	7.25	18.91	4.63	35.42	10.12	8.81	12.15	5.54	40.52
檀皮	安徽	11.9	4.79	6.45	20.18	4.75	32.45	8.14	5.6	1031	4.25	40.02

① 用索铬氯化法测得的纤维素。

注：1以上结果，除水分以外，都是绝干样品中的百分含量。

五、常用酸碱在20 ℃时的浓度和相对密度

（一）常用酸在20 ℃时的浓度和相对密度

浓度/%（质量）	相对密度					浓度/%（质量）	相对密度				
	HCl	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4		HCl	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4
1	1.0032	1.0051	1.003 64	0.9996	1.0038	21		1.1471	1.1213	1.0276	
2	1.0082	1.0018	1.009 09	1.0012	1.0092	22	1.1083	1.1548	1.1276	1.0288	1.1263
3		1.0184	1.014 57	1.0025		23		1.1626	1.1340	1.0301	
4	1.0181	1.0250	1.020 08	1.0040	1.0200	24	1.1187	1.1704	1.1404	1.0313	1.1395
5		1.0317	1.025 63	1.0055		25		1.1783	4.1469	1.0326	
6	1.0279	1.0385	1.031 22	1.0069	1.0309	26	1.1290	1.1862	1.1534	1.0338	1.1529
7		1.0453	1.0369	1.0083		27		1.1942	1.1600	1.0349	
8	1.0376	1.0522	1.0427	1.0097	1.0420	28	1.1392	1.2023	1.666	1.0361	1.1665
9		1.0591	1.0485	1.0111		29		1.2104	1.1733	1.0372	
10	1.0474	1.0661	1.0543	1.0125	1.0532	30	1.1493	1.2185	1.1800	1.0384	1.1085
11		1.0731	1.0602	1.0139		31		1.2267	1.1867	1.0395	
12	1.0574	1.0802	1.0661	1.0154	1.0647	32	1.1593	1.2349	1.1934	1.0406	
13		1.0874	1.0721	1.0168		33		1.2432	1.2002	1.0417	
14	1.0675	1.0947	1.0781	1.0182	1.0764	34	1.1691	1.2515	1.2071	1.0428	
15		1.1020	1.0842	1.0195		35		1.2599	1.2140	1.0438	1.216
16	1.0776	1.1094	1.0903	1.0209	1.0884	36	1.1789	1.2684	1.2205	1.0449	
17		1.1168	1.0964	1.0223		37		1.2769	1.2270	1.0459	
18	1.0878	1.1243	1.1026	1.0236	1.1008	38	1.1885	1.2855	1.2335	1.0469	
19		1.1318	1.1088	1.0250		39		1.2941	1.2399	1.0479	
20	1.0980	1.1394	1.1150	1.0263	1.1134	40	1.1980	1.3028	1.2463	1.0488	1.254

续表

浓度/%（质量）	相对密度					浓度/%（质量）	相对密度				
	HCl	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4		HCl	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_3PO_4
41		1.3116	1.2527	1.0498		71		1.6221	1.4176	1.0687	
42		1.3205	1.2591	1.0507		72		1.6338	1.4218	1.0690	
43		1.3294	1.2655	1.0516		73		1.6456	1.4258	1.0694	
44		1.3384	1.2719	1.0525		74		1.6574	1.4298	1.0694	
45		1.3476	1.2783	1.0534	1.293	75		1.6692	1.4337	1.0696	1.579
46		1.3569	1.2847	1.0542		76		1.6810	1.4375	1.0698	
47		1.3663	1.2911	1.0551		77		1.6927	1.4413	1.0699	
48		1.3758	1.2975	1.0559		78		1.7043	1.4450	1.0700	
49		1.3854	1.3040	1.0575		79		1.7158	1.4486	1.0700	
50		1.3951	1.3100	1.0582	1.335	80		1.7272	1.4521	1.0700	1.633
51		1.4049	1.3160	1.0590		81		1.7383	1.4555	1.0699	
52		1.4148	1.3219	1.0597		82		1.7491	1.4589	1.0698	
53		1.4248	1.3278	1.0604		83		1.7594	1.4622	1.0696	
54		1.4350	1.3386	1.0661		84		1.7693	1.4655	1.0693	
55		1.4453	1.3393	1.0618	1.397	85		1.7786	1.4686	1.0689	1.689
56		1.1557	1.3449	1.0624		86		1.7872	1.4716	1.0685	
57		1.4662	1.3505	1.0631		87		1.7951	1.4745	1.0680	
58		1.4768	1.3560	1.0631		88		1.8022	1.4773	1.0675	
59		1.4875	1.3614	1.0637		89		1.8087	1.4880	1.0668	
60		1.4983	1.3667	1.0642	1.426	90		1.8144	1.4826	1.0661	1.746
61		1.0591	1.3719	1.0648		91		1.8195	1.4850	1.0652	
62		1.5200	1.3769	1.0653		92		1.8240	1.4873	1.0643	1.770
63		1.5310	1.3818	1.0658		93		1.8279	1.4892	1.0632	
64		1.5421	1.3866	1.0662		94		1.8312	1.4912	1.0619	1.794
65		1.5533	1.3913	1.0666	1.475	95		1.8337	1.4932	1.0605	
66		1.5646	1.3959	1.0671		96		1.8355	1.4952	1.0588	1.819
67		1.5760	1.4004	1.0675		97		1.8364	1.4974	1.0570	
68		1.5874	1.4048	1.0678		98		1.8361	1.5008	1.0549	1.844
69		1.5989	1.4091	1.0682		99		1.8342	1.5056	1.0524	
70		1.6105	1.4134	1.0685	1.526	100		1.8305	1.5129	1.0498	1.870

（二）常用碱在 20 ℃时的浓度和相对密度

浓度/%(质量)	相对密度			浓度/%(质量)	相对密度		
	KOH	NaOH	NH_4OH		KOH	NaOH	NH_4OH
1	1.0083	1.0095	0.9939	13	1.1203		
2	1.1075	1.0207	0.9895	14	1.1299	1.1530	0.9430
3	1.0267	1.0318		15	1.1396		
4	1.0359	1.0428	0.9811	16	1.1493	1.1751	0.9362
5	1.0452	1.0538		17	1.1590		
6	1.0544	1.0648	0.9730	18	1.1688	1.1972	0.9295
7	1.0637	1.0758		19	1.1786		
8	1.0730	1.0869	0.9651	20	1.1884	1.2191	0.9229
9	1.0824	1.0979		21	1.1984		
10	1.0918	1.1089	0.9575	22	1.2083	1.2411	0.9164
11	1.1013			23	1.2184		
12	1.1108	1.1309	0.9501	24	1.2285	1.2629	0.9101

续表

浓度/%(质量)	相对密度			浓度/%(质量)	相对密度		
	KOH	NaOH	NH_4OH		KOH	NaOH	NH_4OH
25	1.2387			38	1.3769	1.4101	
26	1.2489	1.2848	0.9040	39	1.3879		
27	1.2592			40	1.3991	1.4300	
28	1.2595	1.3064	0.8980	41	1.4103		
29	1.2800			42	1.4215	1.4494	
30	1.2905	1.3279	0.8920	43	1.4329		
31	1.3010			44	1.4443	1.4685	
32	1.3117	1.3490		45	1.4558		
33	1.3224			46	1.4673	1.4873	
34	1.3331	1.3696		47	1.4790		
35	1.3440			48	1.4907	1.5065	
36	1.3549	1.3900		49	1.5025		
37	1.3659			50	1.5143	1.5253	

六、相对原子质量表（1974 年）

名　称	符　号	相对原子质量	名　称	符　号	相对原子质量
氢	H	1.0079	锗	Ge	51.996
氦	He	4.002 60	锰	Mn	54.9380
锂	Li	6.941	铁	Fe	55.847
铍	Be	9.012 18	钴	Go	58.9332
硼	B	10.81	镍	Ni	58.70
砷	As	74.9216	铜	Cu	63.546
硒	Se	78.96	锌	Zn	65.38
溴	Br	79.904	镓	Ga	69.72
氪	Kr	83.80	锗	Ge	72.59
铷	Rb	85.4678	锶	Sr	87.62
碳	C	12.011	钇	Y	88.9059
氮	N	14.0067	锆	Zr	91.22
氧	O	15.9994	铌	Nb	92.9064
氟	F	18.998 40	钼	Mo	95.94
氖	Ne	20.179	锝	Te	99①
钠	Na	22.989 77	钌	Ru	101.07
镁	Mg	24.305	铑	Rh	102.9055
铝	Al	26.981 54	钯	Pd	106.4
硅	Si	28.086	银	Ag	107.868
磷	P	30.973 76	镉	Cd	112.40
硫	S	32.06	铟	In	114.82
氯	Cl	35.453	锡	Sn	118.69
氩	Ar	39.948	锑	Sb	121.75
钾	K	39.098	碲	Te	127.60
钙	Ca	40.08	碘	I	126.9045
钪	Sc	44.9559	氙	Xe	131.30
钛	Ti	47.90	铯	Cs	132.9054
钒	V	50.9414	钡	Ba	137.34

续表

名　称	符　号	相对原子质量	名　称	符　号	相对原子质量
镧	La	138.9055	铀	U	238.029
铈	Ce	140.12	镎	Np	237.0482
镨	Pr	14.090 77	钨	W	183.85
钕	Nd	144.24	铼	Re	186.207
钷	Pm	145①	锇	Ds	190.2
钐	Sm	150.4	铱	Ir	192.22
铕	Eu	151.96	铂	Pt	195.09
钆	Gd	157.25	金	Au	196.9665
铽	Tb	158.9254	汞	Hg	200.59
镝	Dy	162.50	铊	Tl	204.37
钬	Ho	164.9304	铅	Pb	207.2
铒	Er	167.26	铋	Bi	208.9804
铥	Tm	168.9342	钋	Po	210①
镱	Yb	173.04	钚	Pu	244①
镥	Lu	174.97	镅	Am	243①
铪	Hf	178.49	锔	Cm	247①
钽	Ta	180.9479	锫	Bk	247①
砹	At	210①	锎	Cf	251①
氡	Rn	222①	锿	Es	254①
钫	Fr	223①	镄	Fm	257①
镭	Ra	226.0254	钔	Md	258①
锕	Ac	227	锘	No	259①
钍	Tn	232.0381	铹	Lr	260①
镤	Pa	231.0359			

① 均系同位素相对原子质量。